

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

Dehydrierung von 1-Buten zu 1,3-Butadien in Gegenwart von Kohlendioxid

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Karl Friedrich Iffländer, geb. am 3. November 1993 in Rostock, Deutschland

Rostock, Mai 2021

Gutachter:

Prof. Dr. Jennifer Strunk, Leibniz-Institut für Katalyse e. V. (LIKAT), Rostock

Prof. Dr. Udo Kragl, Universität Rostock, Institut für Chemie

verteidigt im Oktober 2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2017 bis Mai 2021 am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. (LIKAT) in Rostock angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit von mir bisher weder an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde. Ich erkläre auch, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Karl Iffländer

Rostock, 4. Mai 2021

Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei Prof. Dr. Jennifer Strunk für die Aufnahme in den Bereich und ihre Unterstützung bedanken. Großer Dank gilt Dr. Norbert Steinfeldt für die gute und freundliche Betreuung, durch welche mir zahllose hilfreiche Anregungen zuteilwurden und ich sehr viel lernen konnte. Weiterhin bedanke ich mich im Besonderen bei Michael Sebek und Manuela Pritzkow für ihren Rat und ihre Unterstützung im Labor.

Ferner bedanke ich mich für die stets gute Arbeitsatmosphäre und die hilfreichen Kommentare bei den vielen ehemaligen und aktuellen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Bereichs, namentlich Dr. Paweł Mazierski, Vu Viet Thang, Igor Medic, Junhao Huang, Shuoping Ding, Hoa Thanh Thi Duong, Laura Krauß, Dr. Tim Peppel, Dr. Markus Klahn, Dr. Nikolaos Moustakas, Paweł Naliwajko und Moritz Lang.

Mein Dank gilt auch Dr. Henrik Lund, Dr. Stephan Bartling, Dr. Carsten Robert Kreyenschulte, Dr. Armin Springer, Dr. Hanan Atia, Dr. Jabor Rabeah, Alexander Wotzka, Benny Kunkel, Anja Simmula und Kathleen Schubert für die von ihnen durchgeführten Analysen und dazugehörigen Erklärungen. Ich bedanke mich außerdem bei Reinhard Eckelt für die BET-Messungen und die vielen, hilfreichen Gespräche, bei Prof. Dr. Evgenii Kondratenko für eine wichtige Leihgabe, die Bestandteil meines Versuchsaufbaus war, bei Dr. Tatiana Otroshchenko für ihre Hilfe bei der Anfertigung von Kalibriergasmischungen, bei Andreas Hutter für die Reparaturen defekter Geräte sowie bei Prof. Dr. Sergey Verevkin für seine thermodynamische Expertise. Bedanken möchte ich mich auch bei all jenen, die mir beim Schreiben dieser Monographie halfen, indem sie Verbesserungsvorschläge einbrachten und Schreibfehler anstrichen.

Ich möchte mich außerdem bei meiner Partnerin, meiner Familie und meinen Freunden für die schönen, gemeinsamen Erlebnisse während meiner Promotionszeit bedanken, an die ich immer gerne zurückdenken werde. Meiner Partnerin gilt außerdem ein besonderer Dank für ihre Geduld und ihren Beistand.

Zusammenfassung

Verschiedene Siliziumoxid-geträgerte Vanadiumoxid-Katalysatoren ($\text{VO}_x/\text{SBA-15}$) wurden hergestellt, charakterisiert und in der Dehydrierung von 1-Buten zu Butadien in Gegenwart von CO_2 getestet. Die Materialien unterschieden sich in ihrem Vanadiumgehalt und wiesen unterschiedliche VO_x -Strukturen auf. Fein verteilte, hohe VO_x -Beladungen sind verbunden mit einer hohen Butadien-Produktion und einer starken Koksbildung. Die Butadien-Produktion an $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ war in CO_2 höher als in Inertgas. Ferner wurden drei Eisenkatalysatoren hergestellt, charakterisiert und in der Dehydrierung getestet. Die Materialien wiesen ähnliche Eisengehalte auf, besaßen jedoch unterschiedliche Träger. In CO_2 war die Butadien-Produktion an zwei der getesteten Katalysatoren geringer als in Inertgas. Vergleichsexperimente legen nahe, dass die Adsorption von Wassermolekülen (welche mutmaßlich in Gegenwart von CO_2 entstehen) an der Katalysatoroberfläche ein Grund für diese Beobachtung sein könnte.

Summary

Different silica-supported vanadium oxide catalysts ($\text{VO}_x/\text{SBA-15}$) were prepared, characterized and tested in the dehydrogenation of 1-butene to butadiene in the presence of CO_2 . The materials differed in their vanadium content and exhibited different VO_x structures. Finely distributed, high VO_x loadings are associated with high butadiene production and strong coke formation. Butadiene production on $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ was higher in CO_2 than in inert gas. Furthermore, three iron catalysts were prepared, characterized, and tested in dehydrogenation. The materials had similar iron contents but possessed different supports. In CO_2 , butadiene production on two of the catalysts tested was lower than in inert gas. Comparative experiments suggest that adsorption of water molecules (which are presumed to be formed in the presence of CO_2) on the catalyst surface could be one reason for this observation.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Theoretische Grundlagen	1
1.1 Heterogene Katalyse.....	1
1.2 Eigenschaften und Verwendung von Kohlendioxid	2
1.3 Katalytische Dehydrierung ausgewählter, organischer Verbindungen mit Kohlendioxid.....	3
1.3.1 Grundlegende Betrachtungen.....	3
1.3.2 Ethylbenzol zu Styrol	6
1.3.3 Ethan zu Ethen	8
1.3.4 Propan zu Propen	9
1.3.5 Isobutan zu Isobuten.....	12
1.3.6 <i>n</i> -Butan zu C4-Olefinen	14
1.3.7 1-Buten zu 1,3-Butadien	15
1.4 1,3-Butadien.....	20
1.4.1 Industrielle Methoden und Verfahren	20
1.4.2 Alternative, biobasierte Produktionswege	23
1.5 Verwendung von Butadien	26
1.6 Zielstellung der Arbeit	28
2 Materialien und Methoden	29
2.1 Herstellung der vanadiumbeladenen Materialien	29
2.1.1 Synthese von SBA-15.....	29
2.1.2 Beladung des SBA-15 in wässriger Lösung.....	29
2.1.3 Beladung des SBA-15 in organischem Lösungsmittel	30
2.2 Herstellung eisenhaltiger und eisenfreier Oxide	30
2.2.1 Fe-Al und u-Al.....	30
2.2.2 Fe-Mg-Al und u-Mg-Al.....	31
2.2.3 Fe-Mg und u-Mg	31
2.3 Charakterisierung.....	31
2.3.1 Bestimmung der Massengehalte der Elemente	31
2.3.2 Ermittlung der spezifischen Oberflächengröße und des Porenvolumens...	32
2.3.3 Temperaturprogrammierte Reduktion	32
2.3.4 Temperaturprogrammierte Kohlendioxid-Desorption	32
2.3.5 Röntgendiffraktometrie.....	33

2.3.6 Kleinwinkel-Röntgenstreuung.....	33
2.3.7 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie	33
2.3.8 Rasterelektronen-Mikroskopie.....	34
2.3.9 Rastertransmissionselektronen-Mikroskopie	34
2.3.10 UV-Vis-Spektroskopie	34
2.3.11 Messungen der Elektronenspinresonanz	35
2.3.12 Thermogravimetrische Analyse und kalorimetrische Messungen.....	35
2.4 Versuchsaufbau und Durchführung der Reaktionen.....	36
2.5 Berechnungen	37
3 Ergebnisse und Diskussion.....	40
3.1 VO _x /SBA-15 in der Dehydrierung von 1-Buten	40
3.1.1 Voruntersuchungen mit verschiedenen Trägermaterialien	40
3.1.2 Charakterisierung der VO _x /SBA-15	41
3.1.3 Einsatz der VO _x /SBA-15 in der Dehydrierung von 1-Buten	46
3.1.4 Einfluss ausgewählter Parameter auf das Reaktionsverhalten von VO _x /SBA-15	50
3.1.5 Deaktivierung und Koksbildung an VO _x /SBA-15	56
3.1.6 Diskussion der Ergebnisse zu VO _x /SBA-15	60
3.2 Eisenkatalysatoren in der Dehydrierung von 1-Buten.....	65
3.2.1 Voruntersuchungen mit Aluminium- und Magnesium-Aluminium-Trägern	65
3.2.1.1 Tests von oxidischen Eisen-Aluminium-Katalysatoren.....	65
3.2.1.2 Tests von oxidischen Eisen-Aluminium-Magnesium-Katalysatoren ...	66
3.2.1.3 Weiteres Vorgehen im Anschluss an die Voruntersuchungen.....	68
3.2.2 Charakterisierung der eisenfreien und eisenhaltigen Proben	69
3.2.3 Einsatz der eisenfreien Materialien in der Dehydrierung von 1-Buten.....	76
3.2.4 Einsatz der Eisenkatalysatoren in der Dehydrierung von 1-Buten.....	79
3.2.5 Deaktivierung und Koksbildung an den eisenfreien und eisenhaltigen Materialien.....	85
3.2.6 Diskussion der Ergebnisse zu den eisenfreien und eisenhaltigen Katalysatoren	90
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	95
5 Literaturverzeichnis.....	97
6 Anhang	104
6.1 Übersicht der diskutierten Reaktionen.....	104

6.2 Zusätzliche Erläuterungen.....	105
6.2.1 Synthese des TiO_2	105
6.2.2 Synthese des ZrO_2	105
6.3 Zusätzliche Abbildungen	106
6.4 Zusätzliche Tabellen	124
6.5 Abkürzungsverzeichnis	125

1 Einleitung und Theoretische Grundlagen

1.1 Heterogene Katalyse

Ein Katalysator wechselwirkt mit Reaktanten und kann diese dadurch in energetisch günstige Übergangszustände versetzen ^[1]. Dies senkt die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion herab und beschleunigt sie. Nachdem das gewünschte Produkt gebildet wurde, kehrt der Katalysator in seinen Ausgangszustand zurück. Um einen Reaktionszyklus als Katalyse bezeichnen zu können, muss er mindestens zweimal ablaufen ^[2]. Thermodynamisch günstige Bedingungen sind eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Katalyse ^[1]. Befindet sich ein Stoffgemisch im thermodynamischen Gleichgewicht oder kann mit Blick auf die Thermodynamik keine Reaktion stattfinden, kann auch keine Katalyse ablaufen. Der Einsatz von Katalysatoren ist in vielerlei Hinsicht vorteilhaft und daher von enormer wirtschaftlicher Bedeutung ^[1]. Er kann Energiekosten senken, die Prozessdauer verkürzen und/oder die Selektivität eines gewünschten Produkts steigern. Die Bildung ungewollter Nebenprodukte kann mitunter durch eine Umstellung von einer stöchiometrischen Verfahrensweise auf einen katalytischen Prozess vermieden werden. Schätzungen zufolge werden bei 80 % der weltweit industriell durchgeführten Reaktionen Katalysatoren eingesetzt ^[1].

Es wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden ^[2]. Bei der homogenen Katalyse bilden Katalysator und Reaktionsgemisch dieselbe Phase (Gas, Flüssigkeit oder überkritisches Fluid). Bei der heterogenen Katalyse ist der Katalysator in der Regel ein Feststoff, der sich in einem gasförmigen, flüssigen bzw. überkritischen Gemisch von Reaktanten und Produkten befindet. Der erste Schritt in der heterogenen Katalyse ist stets die Diffusion der Reaktanten zur Katalysatoroberfläche. Dort wird mindestens ein Reaktant adsorbiert und aktiviert, sodass es zur Reaktion kommt. Im Anschluss daran werden die Reaktionsprodukte desorbiert und diffundieren aus dem Wirkungsbereich des Katalysators heraus. Heterogene Katalysatoren sind entweder Voll- oder Trägerkatalysatoren ^[2]. Bei Vollkatalysatoren besteht der gesamte Feststoff aus der katalytisch aktiven Komponente. Bei Trägerkatalysatoren befinden sich die aktiven Spezies fein verteilt in den Poren eines Trägers.

Bekannte Methoden zur Herstellung von Vollkatalysatoren und Trägern sind Fällung, Co-Fällung, Sol-Gel-Methode, hydrothermale Synthese und Flammenhydrolyse ^[3]. Die Beladung der Träger erfolgt in der Regel über Imprägnierung, Co-Imprägnierung,

Adsorption oder Ionenaustausch. Ausgangsstoffe und Synthesemethode bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Katalysators. Dazu zählen Partikelgröße, Größe der spezifischen Oberfläche, Porosität, Struktur und Morphologie, Oberflächenzusammensetzung, lokale Umgebung der Elemente, Dispersion der aktiven Spezies, Oxidationszustände der Elemente sowie Redox- und Säure-Base-Eigenschaften ^[4]. Die Summe dieser Charakteristika bestimmt wiederum das Katalysatorverhalten.

Idealerweise sollte ein Katalysator ein Edukt unbegrenzt lange umsetzen, ohne dabei an Aktivität zu verlieren. In der Praxis deaktivieren Katalysatoren nach einer gewissen Zeit ^[5]. Eine Ursache für die Deaktivierung kann die Blockade aktiver Zentren durch starke, chemische Wechselwirkung mit Stoffen aus dem Reaktionsmedium (Vergiftung) sein. Ferner können aktive Zentren auch durch Ablagerungen wie beispielsweise Koks überdeckt werden (Fouling). Aktive Spezies reagieren zuweilen mit Stoffen aus dem Reaktionsmedium, dem Träger und/oder Promotoren zu inaktiven Spezies. Möglich sind auch Reaktionen, bei denen aktive Spezies zu volatilen Verbindungen reagieren und ausgetragen werden. Die Austragung aktiver Zentren kann auch durch mechanische Beanspruchung geschehen. Zudem kann sich die katalytisch aktive Oberfläche von Katalysatoren bei ausreichend hohen Temperaturen verringern (sintern).

1.2 Eigenschaften und Verwendung von Kohlendioxid

In der breiten Öffentlichkeit wird Kohlendioxid, das in einer Konzentration von 0,04 Vol.-% in der Luft vorkommt, längst mit der Klimakrise in Verbindung gebracht. Dies liegt zum einen daran, dass der Zusammenhang zwischen den steigenden, anthropogenen Kohlendioxid-Emissionen und der Veränderung des Klimas schon seit Jahren bekannt ist ^[6]. Zum anderen sind die Folgen dieser Entwicklung mittlerweile täglich erlebbar ^[7]. Um den Klimawandel abzuschwächen und seine schlimmsten Auswirkungen zu verhindern, sind Forschung und Industrie darum bemüht, Kohlendioxid-Emissionen zu senken, neue Möglichkeiten der Kohlendioxid-Speicherung zu erproben und das Treibhausgas wertschöpfend in andere Verbindungen umzuwandeln ^[8]. Dabei weist Kohlendioxid, Endprodukt zahlloser energiefreisetzender Reaktionen, eine Standardbildungsenthalpie von -394 kJ/mol auf und ist somit sehr reaktionsträge. In geringen Konzentrationen (der Arbeitsplatzgrenzwert liegt bei 0,5 Vol.-%) ist Kohlendioxid gesundheitlich

unbedenklich. Aus diesen Gründen dient Kohlendioxid beispielsweise als Löschmittel, Bestandteil von Schutzatmosphäre bei der Nahrungsmittel-Verpackung, im überkritischen Zustand als Lösungsmittel für Extraktionen und in fester Form als Kühlmittel. Um Kohlendioxid zu aktivieren und chemisch umzuwandeln sind reaktive Reaktionspartner, harsche Bedingungen und/oder ausgeklügelte Reaktionswege notwendig. Für letzteres kann die oxygene Photosynthese, welche in Pflanzen, Algen und gewissen Bakterien betrieben wird, als Beispiel herangezogen werden ^[9]. Die Organismen nehmen Kohlendioxid aus ihrer Umgebung auf und setzen die Verbindung mit Wasser und unter Einwirkung des Sonnenlichts bei sehr milden Bedingungen im Rahmen eines komplizierten Prozesses zu organischen Verbindungen und Sauerstoff um. Die Forschungsergebnisse zur künstlich betriebenen photokatalytischen Reduktion von Kohlendioxid zu organischen Verbindungen erlauben noch keine großtechnische Umsetzung solcher Verfahren ^[10] ^[11]. Die chemische Industrie nutzt Kohlendioxid vor allem als Ausgangsstoff für die Synthese von Harnstoff ^[8]. Sie erfordert Temperaturen von 150 °C bis 200 °C und Drücke von 150 bar bis 250 bar. Synthesegas, das zur industriellen Methanol-Herstellung verwendet wird, enthält geringe Mengen Kohlendioxid, welches ebenfalls zu Methanol reduziert wird. Ferner wird das Treibhausgas zur Produktion anorganischer Carbonate genutzt. Vergleichsweise geringe Mengen Kohlendioxid entfallen auf die Herstellung organischer Carbonate und von Salicylsäure. Die industrielle Kohlendioxid-Nutzung entspricht jedoch weniger als einem Prozent der globalen Kohlendioxid-Emissionen ^[8].

1.3 Katalytische Dehydrierung ausgewählter, organischer Verbindungen mit Kohlendioxid

1.3.1 Grundlegende Betrachtungen

Eine Reaktion, in der Kohlendioxid als Oxidationsmittel genutzt werden kann, ist die oxidative Dehydrierung von $R-CH_2-CH_3$ zu $R-CH=CH_2$, wobei der Rest R beispielsweise für eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe steht ^[12]. Durch den Einsatz des Kohlendioxids wird eine Überoxidation, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln auftreten könnte, vermieden. Das bedeutet auch, dass durch die Nutzung von Kohlendioxid Explosionsrisiken nahezu ausgeschlossen werden. Nicht-dehydriertes Material kann vom Produkt abgetrennt

und erneut als Ausgangsstoff eingesetzt werden. Die Dehydrierung findet an der Oberfläche eines Katalysators statt. In der Literatur werden verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, die aber nicht bis ins Detail dargestellt werden. Dies mag auch an der Vielfalt der eingesetzten Katalysatoren liegen. Ein diskutierter Reaktionsweg ist der Mars-van-Krevelen-Mechanismus, bei dem das organische Edukt mit dem Gittersauerstoff des Katalysators zum Produkt und zu Wasser reagiert (Abb. 1) ^[13]. Lewis-saure und Lewis-basische Zentren unterstützen die Dehydrierung durch die Aktivierung des Eduktes bzw. die Abstraktion eines Protons. Während der Reaktion kommt es zur Reduktion des Metallzentrums der aktiven Spezies. Im nächsten Schritt wird dies durch Kohlendioxid reoxidiert, welches dabei den zuvor abgegebenen Gittersauerstoff ersetzt.

Dehydrierung via Mars-van-Krevelen-Mechanismus

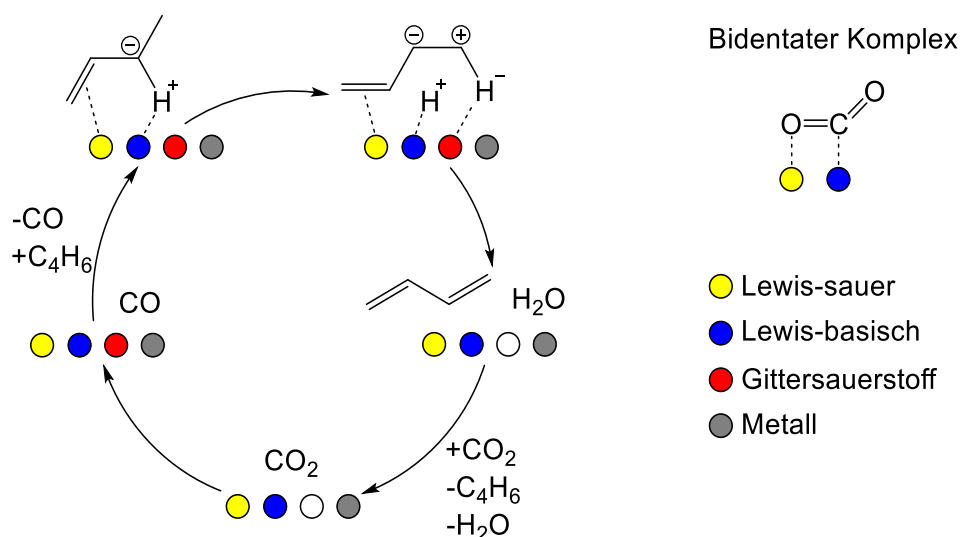


Abb. 1. Reaktionsmechanismus zur Dehydrierung von 1-Buten ^[13] sowie bidentater Kohlendioxid-Komplex.

Die Teilnahme des Kohlendioxids an der Reaktion erfordert eine Aktivierung des Moleküls. Mukherjee *et al.* schreiben, dass das Kohlendioxid dazu von einer linearen in eine nicht-lineare Konformation gebracht werden müsse ^[12]. Erreicht werden könne dies, indem das Molekül mit einem elektronenreichen Sauerstoff (Lewis-basisch) an ein elektronenarmes Zentrum (Lewis-sauer) und mit dem elektronenarmen Kohlenstoff an ein elektronenreiches Zentrum koordiniere (Abb. 1). Der sich daraus ergebende bidentate Komplex, so Mukherjee *et al.* weiter, werde bereitwillig katalytisch umgesetzt. Ein weiterer diskutierter Vorgang ist die Reduktion des Kohlendioxids zu

CO_2^- durch Oberflächenspezies des Katalysators ^[14]. Das Anion besitzt ebenfalls eine nicht-lineare Konformation und dazu eine verlängerte C-O-Bindung. Es ist mit einer Lebenszeit von 60 ms bis 90 ms meta-stabil und könnte, so die Autoren weiter, ein Intermediat bei der oxidativen Dehydrierung darstellen.

Sato *et al.* schlugen 1988 vor, dass die Dehydrierung von Ethylbenzol an $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ von Lewis-sauren und -basischen Zentren katalysiert werde (Abb. 2) ^[15]. Dies ist noch heute aktuell ^[16]. Dem Vorschlag zufolge abstrahiert das basische Zentrum des Katalysators ein Proton des Eduktes, welches vom Kohlendioxid aufgenommen wird. Das organische Anion reduziert auf eine nicht näher erläuterte Weise den Kohlenstoff des Kations COOH^+ . Dadurch bilden sich Styrol, Wasser und Kohlenmonoxid.

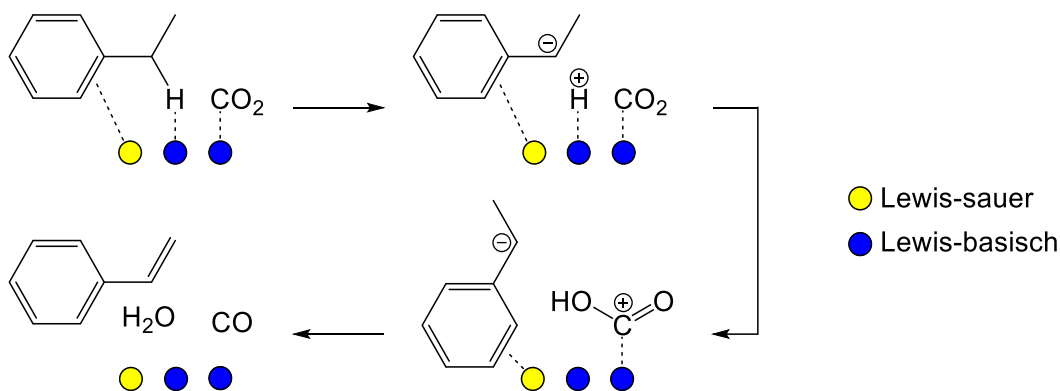
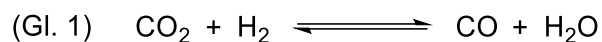


Abb. 2. Säure-Base katalysierte Dehydrierung von Ethylbenzol ^[15].

Die Dehydrierung kann auch ohne jegliche Einwirkung eines Oxidationsmittels ablaufen, was als nicht-oxidative ^[17] oder einfache ^[12] Dehydrierung bezeichnet wird. Findet im Anschluss an diese Reaktion die Rückreaktion der Kohlenmonoxid-Konvertierung (reverse water-gas shift reaction, RWGS, Gl. 1) statt, so handelt es sich gemäß Literatur wieder um eine oxidative Dehydrierung ^[13]. Die begriffliche Unterscheidung zwischen oxidativer und nicht-oxidativer Dehydrierung führt mitunter zu Verwirrung. Um Missverständnisse zu vermeiden, soll in dieser Arbeit der Begriff der oxidativen Dehydrierung nicht für die Kopplung der nicht-oxidativen Dehydrierung mit der RWGS verwendet werden, sofern beide Reaktionen getrennt voneinander ablaufen. Während der Dehydrierung von organischen Edukten bilden sich in der Regel Kohlenstoffablagerungen (Koks) auf der Katalysatoroberfläche, was zur Deaktivierung des Katalysators führt. Es wird diskutiert, dass Kohlendioxid mit dem abgelagerten Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid reagiert (Boudouard-Reaktion, Gl. 2) ^[12].



Nachfolgend werden Arbeiten vorgestellt, die von der Dehydrierung ausgewählter, organischer Verbindungen in Gegenwart von Kohlendioxid handeln. Die Abschnitte über die Dehydrierung von Ethylbenzol und den verschiedenen Alkanen können aufgrund der hohen Anzahl an Publikationen in diesem Bereich keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Der Abschnitt über die Dehydrierung von 1-Buten hingegen sollte die Literatur zu diesem Thema größtenteils abdecken. Die Zusammenfassung soll verschiedene Aspekte der Dehydrierung sowie der Kohlendioxid-Aktivierung an konkreten Beispielen näher erläutern und einen Überblick über Forschungsmethoden sowie den aktuellen Kenntnisstand darbieten. Für einen Teil der Arbeiten sind Ausbeuten, Umsätze und/oder Selektivitäten sowie die Reaktionsbedingungen angegeben. Der Massendurchsatz (WHSV) wurde, sofern sie nicht aufgeführt war, anhand der angegebenen Daten berechnet. Die Reaktionen wurden in der Regel bei Atmosphärendruck durchgeführt.

1.3.2 Ethylbenzol zu Styrol

2003 veröffentlichten Carja *et al.* ihre Ergebnisse zur Dehydrierung von Ethylbenzol mit Vanadium-haltigen Mischoxiden ^[18]. Die Katalysatoren wurden durch Kalzinierung Hydrotalcit-artiger Materialien (Struktur nachgewiesen mittels Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD) mit der allgemeinen Metall-Zusammensetzung Mg:V:Al = 2:x:(1-x) erhalten und besaßen Vanadiumanteile von 17 Ma.% bis 27 Ma.%. In Gegenwart von Kohlendioxid erzielten die Katalysatoren höhere Styrol-Ausbeuten als in Abwesenheit von Kohlendioxid. Ähnliches beobachteten auch Saito *et al.* mit ihrem Magnesiumoxid-geträgerten Vanadiumkatalysator ^[19]. Eine Vorreduktion des Katalysators wirkte sich negativ auf die Styrol-Produktion aus ^[18]. Daraus schlossen die Autoren, dass V(V) die katalytisch aktive Spezies sei. Die Styrol-Ausbeute stieg mit steigender Vanadium-Beladung. Mit dem Aluminium-freien Mischoxid wurde eine Styrol-Ausbeute von 50 % bei einem Ethylbenzol-Umsatz von 55 % erreicht ($t = 1 \text{ h}$, $T = 535 \text{ °C}$, $WHSV = 0,04 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $C_8H_{10}:CO_2:He = 1:15:484$). Aluminium hingegen verbesserte die Katalysatorstabilität. Gestützt auf Ergebnisse von Pyridin-Adsorptions-Experimenten vermuten die Autoren, dass die verbesserte Stabilität durch eine Erhöhung der Anzahl schwach Lewis-saurer Zentren bewirkt werden könnte.

Wang *et al.* verglichen in ihrer Studie zwei $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ^[20]. Die Autoren konnten anhand von Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) und CO_2 -TPD (TPD für temperaturprogrammierte Desorption) zeigen, dass das von ihnen synthetisierte Al_2O_3 im unbeladenen Zustand eine höhere Anzahl an mittelbasischen O^{2-} -Ionen aufwies als der unbeladene, kommerziell verfügbare Träger. An diesen Zentren bildeten sich, wie aus den Ergebnissen der CO_2 -TPD der beladenen Träger abgeleitet wurde, durch Imprägnierung, Trocknung und Kalzinierung die FeO_x -Partikel. Diese waren auf dem von den Autoren hergestellten Träger feiner verteilt als auf dem kommerziell erhältlichen, was mittels Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance, EPR), TPR (temperaturprogrammierte Reduktion) und CV (Cyclovoltammetrie) belegt werden konnte. Der Katalysator mit der feineren FeO_x -Partikel-Verteilung erzielte einen etwa 60 % höheren Ethylbenzol-Umsatz.

Gurram *et al.* beluden einen Kohlenstoff-Aluminium-Träger mit Eisennitrat und konnten durch unterschiedliche Vorbehandlungen Katalysatoren herstellen, welche (vorwiegend) Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oder FeO enthielten ^[21]. Die Eisenphasen identifizierten sie anhand von TPR, XRD und XPS. Das Magnetit-haltige Material zeigte das vorteilhafteste Katalysatorverhalten. Der Wüstit-haltige Katalysator wies im Vergleich zu den anderen Materialien die geringste Aktivität auf. Proben, die in Abwesenheit von Kohlendioxid getestet wurden, wiesen bei der TG in einem Temperaturbereich um 400 °C einen stärkeren Masseverlust auf als Proben, die in Gegenwart von Kohlendioxid getestet wurden. Die Autoren schlossen daraus, dass Kohlendioxid die Koksbildung zurückdränge.

Yang *et al.* beluden Al_2O_3 , indem sie den Träger zyklweise mit Vanadium(V)-Triisopropoxid bedampften ^[22]. Mittels XRD, UV-Vis- und Raman-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass bei den kalzinierten Katalysatoren der Polymerisierungsgrad der VO_x -Spezies mit steigender Beladung zunahm. Mit dem Katalysator, welcher eine Vanadiumdichte von 4 nm^{-2} aufwies, wurde eine Ethylbenzol-Ausbeute von 60 % bei einem Ethylbenzol-Umsatz von 61 % erreicht ($t = 15 \text{ min}$, $T = 550 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 3,2 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:20:36$). Ein steigender Polymerisierungsgrad der VO_x -Spezies erhöhte die Deaktivierungsgeschwindigkeit und verringerte die TOF. V-O-Al wird von der Gruppe als aktives Zentrum für die Dehydrierung bezeichnet.

Li *et al.* testeten $\text{CoO}_x/\text{Al}_y\text{Zr}_z\text{O}$ [23]. Die Cobalt-Beladung der Katalysatoren betrug stets 2,5 Ma.%, doch das Al-Zr-Verhältnis wurde variiert. Mit steigendem Al-Zr-Verhältnis von 0,05 zu 0,7 erhöhten sich die Katalysatoroberfläche und die katalytische Aktivität. Der Katalysator mit einem Al-Zr-Verhältnis von 0,7 erreichte eine Styrol-Ausbeute von 56 % bei einem Ethylbenzol-Umsatz von 58 % ($t = 60 \text{ min}$, $T = 550 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 0,9 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{CO}_2 = 0,9:20$). Die Autoren geben an, dass Co(II) die aktive Spezies sei.

1.3.3 Ethan zu Ethen

2010 veröffentlichte Zhang seine Ergebnisse zu $\text{CoO}_x/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [24]. Den Spinell, dessen Struktur er mittels XRD identifizieren konnte, hatte er über eine Hydrotalcit-artige Vorstufe dargestellt. Mit einer Cobalt-Beladung von 5 % erzielte Zhang eine Ethen-Ausbeute von 47 % bei einem Ethan-Umsatz von 48 % und einem Kohlendioxid-Umsatz von 25 % ($t = 1 \text{ h}$, $T = 650 \text{ °C}$, $\text{GHSV} = 6 \text{ L}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_2\text{H}_6:\text{CO}_2 = 1:3$). Zhang schreibt, dass Cobalt während der Dehydrierung reduziert und durch Kohlendioxid reoxidiert werde. Die Katalysatoren wurden mittels TPR untersucht und es wurde ein Zusammenhang zwischen ihrer Reduzierbarkeit und der katalytischen Aktivität hergestellt. Zhang schlug jedoch keinen konkreten Mechanismus für die Reaktion vor.

Lei *et al.* stellten $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}$ her und beluden das Material mit 5 Ma.% Ga_2O_3 [25]. Die Einführung von Silizium in die Struktur des TiO_2 führte zu einer Vergrößerung der Katalysatoroberfläche und den Ergebnissen der NH_3 -TPD nach zu urteilen, zu einer Erhöhung der Anzahl der aziden Zentren. Gestützt auf XPS-Ergebnisse wurde die Erhöhung der Azidität auf eine Zunahme des Verhältnisses von Ga(III) -Spezies zu reduzierten Ga-Spezies zurückgeführt. Mittels CO_2 -TPD konnte gezeigt werden, dass die Basizitäten der verschiedenen $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}$ sich kaum von der des $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{O}$ unterschieden. Durch entsprechende Vergleichsexperimente konnte außerdem gezeigt werden, dass der Einsatz von Kohlendioxid bei Siliziumgehalten von bis zu 3 Ma.% zu einer Erhöhung der Ethen-Ausbeute und einer geringeren Koksbildung führt. Bei höheren Siliziumgehalten verschlechterten sich die Ethen-Ausbeuten in Anwesenheit von Kohlendioxid.

Bugrova *et al.* beluden unter anderem ZrO_2 und Al_2O_3 mit CrO_x [26]. Mittels CO_2 -TPO (TPO für temperaturprogrammierte Oxidation) konnte gezeigt werden, dass $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nicht mit Kohlendioxid reoxidiert wurde. Der Katalysator dehydrierte, so

schlussfolgerten die Autoren, Ethan nicht-oxidativ. Gleichzeitig finde die RWGS statt. $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ bildete während der Reaktion, wie durch eine thermogravimetrische Analyse (TGA) festgestellt wurde, am meisten Koks. Der Grund dafür sei, so die Autoren weiter, die hohe Azidität des Katalysators und eine zu schwache Wechselwirkung der Katalysatoroberfläche mit dem Kohlendioxid. $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ hingegen katalysiere sowohl die oxidative als auch die nicht-oxidative Dehydrierung. Das Material zeigte eine (schwache) Kohlenmonoxid-Bildung bei der CO_2 -TPO.

Taghavinezhad *et al.* testeten Systeme bei 700 °C mit einem VO_x -Gehalt von 5 Ma.% und verschiedenen Magnesium- und Zirkonium-haltigen Trägern [27]. Der Katalysator, dessen Träger zu 25 Ma.% aus ZrO_2 und zu 75 Ma.% aus MgO bestand, wies die höchste spezifische Oberfläche auf und zeigte das beste Katalysatorverhalten. Der Katalysator verlor während einer Versuchsdauer von 5 h nur geringfügig an Aktivität. Die Autoren geben an, dass MgO die Oxidation von Koks durch Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid unterstütze, präsentieren hierzu jedoch keine Daten.

Jeong *et al.* beluden TiO_2 mit Fe_2O_3 und setzten das System bei der nicht-oxidativen Dehydrierung ein [28]. Um die Zersetzung des Ethans zu minimieren, führten sie die Reaktion bei einer Temperatur von 550 °C durch. Anschließend wurde der Katalysator bei 700 °C im Kohlendioxid-Strom regeneriert. Anhand verschiedener Charakterisierungsmethoden (XRD, XPS, Mössbauer-Spektroskopie) konnte gezeigt werden, dass das Eisen auf dem frischen Katalysator als Fe_2O_3 vorlag und sich während der Dehydrierung FeTiO_3 bildete. Durch die Regeneration mit Kohlendioxid konnte ein Teil des Eisens von Fe(II) zu Fe(III) reoxidiert werden. Fe_2O_3 -Partikel, die FeTiO_3 an der Oberfläche besitzen, werden von den Autoren als katalytisch aktive Phase bezeichnet. Mit einer optimierten Eisenbeladung von 5 Ma.% wurde eine maximale Ethen-Selektivität von 91 % bei einem Ethan-Umsatz von 10 % erreicht ($\text{WHSV} = 0,5 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_2\text{H}_6:\text{N}_2 = 1:4$).

1.3.4 Propan zu Propen

Nakagawa *et al.* beluden unter anderem oxidierten Diamant mit Cr_2O_3 und V_2O_5 [29]. Die Katalysatoren erreichten in Kohlendioxid-Atmosphäre höhere Propen-Ausbeuten als in Argon-Atmosphäre. Die Ergebnisse ihrer UV-Vis-Messungen zeigten, dass die Katalysatoren nach der Reaktion in Argon stärker reduziert waren als nach der Reaktion in Kohlendioxid.

Takahara *et al.* veröffentlichten 2005 eine Studie zu V_2O_5/SiO_2 [30]. Sie erzielten in Kohlendioxid-Atmosphäre höhere Propen-Ausbeuten und -Selektivitäten als in Argon. Ferner waren die Ausbeuten und Selektivitäten aromatischer Produkte sowie die Koks menge auf der Katalysatoroberfläche nach der Reaktion (ermittelt durch TGA) in Argon deutlich höher als in Kohlendioxid. Eine bei 550 °C mit Wasserstoff behandelte Probe des Katalysators besaß den Ergebnissen einer UV-Vis-Messungen zufolge V(III) und V(IV). Die Zahl dieser Spezies konnte durch eine Behandlung des Materials bei 550 °C mit Kohlendioxid verringert werden. Eine mit Wasserstoff und anschließend mit Kohlendioxid behandelte Probe konnte außerdem bei der TPR erneut reduziert werden, was darauf hindeutete, dass Kohlendioxid reduzierte Vanadiumspezies zumindest teilweise reoxidieren kann. Anhand von NH_3 -TPD konnte gezeigt werden, dass der reduzierte Katalysator azider war, als das nicht reduzierte Material. Die höhere Azidität des Systems in Argon durch die fehlende Reoxidation wurde als möglicher Grund für die stärkere Bildung von Aromaten und Koks in Abwesenheit von Kohlendioxid genannt.

Zhang *et al.* dehydrierten Propan an mit Chromoxid beladenen Zeolithen [31]. Sie konnten anhand von Raman-Spektroskopie, UV-Vis, XPS und H_2 -TPR zeigen, dass sich eine hohe Cr(VI)-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche positiv auf die Propen-Produktion auswirkt. Als Gründe für die Katalysatordeaktivierung führen sie die fortschreitende Reduktion des Chroms zu Cr(III) sowie die Koks bildung an. Auch Yun *et al.* setzten Chrom-basierte Katalysatoren ein [32]. Sie fügten dem $CrO_x/SBA-15$ Nickel hinzu und verbesserten damit die Reoxidierbarkeit des Katalysators. Die Autoren schreiben, dass Kohlendioxid an elementarem Nickel in Kohlenmonoxid und aktivierten Sauerstoff dissoziiere. Letzterer oxidiere dann Cr(II) zu Cr(III) und schließlich zu Cr(VI).

Michorczyk *et al.* setzten für die Reaktion mesoporöses Ga_2O_3 und $Ga_2O_3-Al_2O_3$ ein [33]. Aufgrund ihrer besonderen Struktur (und Zusammensetzung) erwiesen sich die Materialien als stabiler als Bulk- Ga_2O_3 . Die katalytische Aktivität der beiden erstgenannten Katalysatoren wurde auf das Vorhandensein schwach saurer Zentren zurückgeführt, welche mittels NH_3 -TPD quantifiziert wurden. Mit $Ga_2O_3-Al_2O_3$ (Ga:Al = 4:1) wurde eine Propen-Ausbeute von 17 % bei einem Propan-Umsatz von 19 % erzielt ($t = 10$ min, $T = 550$ °C, $WHSV = 1,2$ g/(g_{Kat}·h), $C_3H_8:CO_2:He = 1:5:9$). TGA-Ergebnisse der gebrauchten Katalysatoren ließen die Autoren zu dem Schluss kommen, dass Kohlendioxid die Koks bildung nicht zurückdrängen könne.

Ascoop *et al.* beluden SiO_2 mit 3 Ma.% bis 4 Ma.% Vanadium (als VO_x) und 0 Ma.% bis 7 Ma.% Wolfram (als WO_x) [34]. Sich auf die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie stützend schreiben die Autoren, dass Wolframoxid als physische Barriere die Agglomeration von VO_x -Spezies verhindere. Der Wasserstoffverbrauch einer mit Kohlendioxid reoxidierten Probe entsprach der Reoxidation von V(III) zu V(IV). Demnach ist Kohlendioxid nicht im Stande, Vanadiumoxid vollständig zu V_2O_5 zu reoxidieren.

Han *et al.* synthetisierten MCM-41, in dessen Struktur VO_x -Spezies eingebettet waren [35]. Bei einem Vanadiumanteil von 6,8 Ma.% wurde eine Propen-Ausbeute von 53 % bei einem Propan-Umsatz von 58 % erzielt. Der Kohlendioxid-Umsatz betrug etwa 10 % ($t = 10 \text{ min}$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 1,0 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2:\text{He} = 1:4:4$). Die Autoren schreiben, dass isolierte VO_3^{4-} , welche im UV-Vis- und Raman-Spektrum sowie XPS nachgewiesen wurden, maßgeblich für die hohe Propan-Produktion verantwortlich seien. Frische Katalysatoren mit höherem Vanadiumgehalt besaßen den Ergebnissen der UV-Vis- und Ramanspektroskopie sowie der XRD zufolge V_2O_5 -Kristallite, was sich negativ auf das Katalysatorverhalten auswirkte.

Nowicka *et al.* setzten für die Dehydrierung 5 % Pd/CeZrAlO_x ein [36]. Zu Beginn der Reaktion wurde eine Propen-Selektivität von 80 % erzielt bei einem Propan-Umsatz von 16 % ($T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 3,3 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2 = 1:1$). Nach 30 h war der Umsatz auf ca. 4 % gefallen und die Selektivität auf über 92 % gestiegen. Es konnte gezeigt werden, dass Kohlendioxid am reduzierten Katalysator zu Kohlenmonoxid Sauerstoff reagierte. Letzterer, so die Autoren, rekombiniere mit Sauerstoff-Leerstellen im Katalysator.

Gao *et al.* testeten $\text{Ca}_x\text{Cr}_y\text{Zr}_z\text{O}$ [37]. Der Propan-Umsatz und die Propen-Selektivität waren an diesem Katalysator höher als an einem Calcium-freien Vergleichsmaterial. Die Einführung von Calcium erhöhte ferner die Katalysatorstabilität, senkte jedoch den Kohlendioxid-Umsatz. Mittels TGA konnte nachgewiesen werden, dass der Calcium-haltige Katalysator weniger Koks bildete als das Calcium-freie Material.

2021 veröffentlichten Djinoić *et al.* Ergebnisse zu CeVO_4/AC (AC für Aktivkohle, engl. active carbon) [38]. Das System zeigte im XRD Reflexe einer CeVO_4 -Phase. Der frische Katalysator besaß, wie auf TEM-Aufnahmen zu erkennen war, auch amorphes CeVO_4 , welches, so die Autoren, katalytisch aktiv sei. Durch die Reaktion bildete das CeVO_4 eine kristalline Struktur aus und wurde inaktiv. Mit 30 Ma.% CeVO_4/AC wurde zu Beginn des Versuches eine Propen-Ausbeute von 6 % bei einem Propan-Umsatz von

15 % erreicht ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 4,0\text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$, $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2:\text{He} = 1:1:1$). Das Verhalten des Cer-haltigen Katalysators war dem eines ebenfalls untersuchten VO_x/AC überlegen.

1.3.5 Isobutan zu Isobuten

Krylov *et al.* dehydrierten Isobutan an $\text{Cr-MnO}/\text{SiO}_2$ [39]. Die Autoren schreiben, dass die oxidative Dehydrierung hauptsächlich über die nicht-oxidative Dehydrierung mit anschließender RWGS verlaufe.

Shimada *et al.* imprägnierten Aktivkohle mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [40]. Die getrockneten Materialien testeten sie als Katalysatoren in der Dehydrierung in Kohlendioxid und in Argon. Die Isobuten-Ausbeute war in Kohlendioxid-Atmosphäre höher als in Argon-Atmosphäre. Die Probe, welche im Argon-Strom getestet wurde, wies im XRD vor und nach der Reaktion Reflexe einer $\alpha\text{-Fe}$ -Phase auf. Dies müsste bedeuten, dass $\alpha\text{-Fe}$ die nicht-oxidative Dehydrierung katalysiert. Die Probe, welche bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Kohlendioxid vorbehandelt und in Kohlendioxid-Atmosphäre getestet wurde, besaß gemäß XRD hingegen eine Fe_2O_3 -Phase, an welcher, so die Autoren, die oxidative Dehydrierung ablaufe. Mit einer Eisenbeladung von $0,3\text{ mmol/g}$ Kohlenstoff wurden ein Isobutan-Umsatz von 25 % und eine Isobuten-Ausbeute von 21 % erreicht ($t = 30\text{ min}$, $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 7,3\text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}}\cdot\text{h})$, $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{CO}_2 = 1:2,2$). Das Material erwies sich im Vergleich zum Katalysator von Yan *et al.* [41] als relativ stabil. Die Deaktivierung konnte durch eine 30-minütige Behandlung mit Kohlendioxid bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ teilweise zurückgedrängt werden.

Ogonowski und Skrzynska setzten $\text{V}_x\text{Mg}_y\text{O}$ in der Dehydrierung von Isobutan ein [42]. Sie testeten Katalysatoren mit V_2O_5 -beladungen von 2,5 % bis 82 % in Argon- und Kohlendioxid-Atmosphäre. In Kohlendioxid erzielten sie bei V_2O_5 -Beladungen von unter 20 Ma.% anfänglich höhere Isobutan-Umsätze und geringfügig kleinere Isobuten-Selektivitäten als in Argon. Bei höheren Beladungen wirkte sich Kohlendioxid im Vergleich zu Argon negativ auf das Katalysatorverhalten aus. Die Autoren zeigten, dass die Koksbildung mit steigender V_2O_5 -Beladung zunahm und durch Kohlendioxid sogar verstärkt wurde. Begründet wurden diese Beobachtungen durch eine Veränderung der Azidität, welche eng mit der Koksbildung verbunden sei. So konnte mittels NH_3 - und CO_2 -TPD gezeigt werden, dass eine Steigerung des Vanadiumgehalts die Anzahl der sauren Zentren gegenüber der Anzahl der basischen

Zentren erhöhte. Dies könne ferner auch durch die Adsorption von Kohlendioxid an den basischen Zentren des Katalysators geschehen.

Yuan *et al.* testeten verschiedene Vanadium-basierte Systeme ^[43]. Den höchsten Isobutan-Umsatz zu Beginn der Reaktion erreichten sie mit 12 Ma.% $V_2O_5/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2(7 \text{ Ma.}\%)-Al_2O_3$. Der Katalysator mit 6 Ma.% V_2O_5 erwies sich hingegen als stabiler. Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Oberflächenreaktion (temperature programmed surface reaction, TPSR) konnten zeigen, dass die Dehydrierung an den Katalysatoren durch Kohlendioxid begünstigt wurde. Aufgrund von Ergebnissen der IR-Spektroskopie nahmen die Autoren an, dass die Reaktion über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus ablaufe.

Sun *et al.* beluden MSU-1, einen mesoporösen SiO_2 -Träger, mit VO_x ^[44]. Sie erreichten unmittelbar zu Beginn der Reaktion mit dem Katalysator, der eine VO_x -Beladung von 12 Ma.% und eine spezifische Oberfläche von $539 \text{ m}^2/\text{g}$ besaß, einen Isobutan-Umsatz von 59 % und eine Isobuten-Ausbeute von 46 %. Der Kohlendioxid-Umsatz betrug 17 % ($T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV = 4,7 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $C_4H_{10}:CO_2 = 1:3$). In Argon-Atmosphäre war der Isobutan-Umsatz zu Beginn des Versuches um 18 % niedriger und die Isobutan-Selektivität um 4 % höher. Der frische Katalysator mit einem VO_x -Anteil von 18 % zeigte im XRD ausgeprägte Reflexe von V_2O_5 und ein schlechteres Katalysatorverhalten als das Material mit einem VO_x -Anteil von 12 Ma.%.

Wei *et al.* testeten $CrO_x/SBA-15$ und $Cr_xCe_yO_z/SBA-15$ ^[45]. Der Cer-haltige Katalysator erwies sich als aktiver in der Dehydrierung als das Cer-freie Material. TPR und UV-Vis-Messungen bestätigten, dass der Cr(VI)-Anteil im Cer-haltigen Katalysator höher war als im Cer-freien Material, was als Grund für die Unterschiede in der katalytischen Aktivität angesehen wurde. Als Grund für die Deaktivierung des Katalysators wurde neben der Koksbildung auch eine im Verlauf der Reaktion abnehmende Anzahl des Cr(VI) genannt.

2020 veröffentlichten Liu *et al.* Ergebnisse zu $MgFe_2O_4/N-C$ ^[46]. Wie aus dem XRD zu entnehmen war, hatte sich im Katalysator eine Spinell-Phase gebildet. Gemäß des XPS lag das Eisen im frischen Katalysator als Fe(III) vor. CO_2 - und NH_3 -TPD zeigten, dass der Katalysator schwach, mittelstark und stark basische Zentren sowie schwach saure Zentren besaß. Seine katalytische Aktivität war höher als die von Stickstoff-freien Vergleichsmaterialien sowie der des reinen Mischoxides. In Kohlendioxid war die katalytische Aktivität des $MgFe_2O_4/N-C$ geringer als in Argon. Die Konkurrenz von

Kohlendioxid und Isobutan um Adsorptionsplätze wurde als möglicher Grund für diese Beobachtung angeführt.

1.3.6 *n*-Butan zu C4-Olefinen

Ge *et al.* verglichen die Dehydrierung an V-MgO in Anwesenheit von Kohlendioxid und in Gegenwart von Sauerstoff [47]. In Kohlendioxid-haltiger Atmosphäre wies der Katalysator eine sehr viel niedrigere Aktivität auf als in Anwesenheit von Sauerstoff. Daraus wurde geschlossen, dass Kohlendioxid den Katalysator kaum reoxidieren könne. Die Zugabe von Kohlendioxid zum Butan-Sauerstoff-Stickstoff-Strom führte zu einer Erhöhung der Selektivitäten und Ausbeuten der Butene und des Butadiens. Als möglicher Grund hierfür wurde die Adsorption von Kohlendioxid an nicht-selektiven Zentren genannt. Uralan *et al.* beobachteten ähnliches bei der Dehydrierung an TiP_2O_7 und stellten zur Erklärung ihrer Ergebnisse die gleichen Vermutungen an [48].

Raju *et al.* beluden $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ mit 7,5 Ma.% V_2O_5 und erreichten eine C4-Olefin-Ausbeute von 8 % bei einem *n*-Butan-Umsatz von 22 % ($t = 15 \text{ min}$, $T = 600 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 1,6 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{CO}_2 = 1:5$) [49]. Die Autoren konnten durch Vergleiche der katalytischen Daten, der BET-Oberflächen sowie von TPR- und NH_3 -TPD-Profilen verschiedener Materialien zeigen, dass sich eine Erhöhung der Katalysatoroberfläche, eine erleichterte Reduzierbarkeit sowie eine hohe Anzahl mittelstark saurer Zentren positiv auf die Dehydrierung auswirken. Ferner demonstrierten sie durch Versuche in Kohlendioxid und Helium, dass Kohlendioxid die Dehydrierung unterstützt. Ajayi *et al.* führten die Dehydrierung mit Zeolithen durch, welche mit CrO_x beladen waren [50]. Auch ihren Ergebnissen zufolge begünstigt eine hohe Zahl moderat saurer Zentren neben einem hohen Wasserstoffverbrauch bei der TPR die Dehydrierung.

Raju *et al.* setzten ihre Arbeit an Vanadium-basierten Katalysatoren mit $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ bzw. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ als Träger fort [51]. Das Cer-haltige Material wies bei ähnlichen *n*-Butan-Umsätzen eine deutlich höhere C4-Olefin-Selektivität auf als der Titan-haltige Katalysator. XRD-Ergebnisse deuteten darauf hin, dass die VO_x -Spezies auf dem Cer-haltigen Katalysator feiner verteilt waren als auf dem Zirkon-haltigen Material. Dies wurde als ein Grund für die Unterschiede in der Olefin-Produktion genannt. Gestützt auf XPS-Ergebnisse vermuten die Autoren, dass das Redoxsystem $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$, welches mit einer gesteigerten Sauerstoffmobilität in Verbindung gebracht wurde, den Redox-Zyklus der Vanadium-Spezies erleichtere. Mit dem Cer-haltigen Material wurde

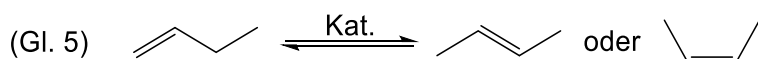
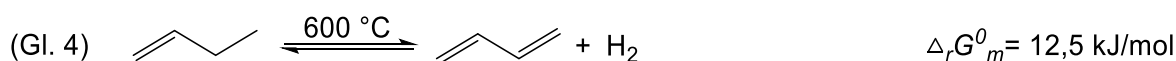
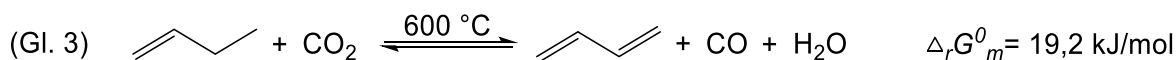
eine C4-Olefin-Ausbeute von 17 % bei einem *n*-Butan-Umsatz von 50 % erzielt ($t = 15$ min, $T = 600$ °C, $WHSV = 1,6$ g/(g_{Kat}·h), $C_4H_{10}:CO_2 = 1:5$).

Dasireddy *et al.* verwendeten für die Reaktion $Ni_xMo_yO_z/Al_2O_3$ [52]. Ihre experimentellen Daten und theoretischen Berechnungen stützen die These, dass die Dehydrierung über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus abläuft. Ferner könne Kohlendioxid den Katalysator in begrenztem Umfang reoxidieren. Die Autoren beobachteten außerdem eine Korrelation der Koks menge mit der Butadien-Selektivität, was sie vermuten ließ, dass Butadien die Vorstufe von Koks sei.

Li *et al.* beluden CeO_2 , ZrO_2 und CeO_2-ZrO_2 mit Nickel- und Eisenspezies [53]. Bei 600 °C war die Hauptreaktion an den vorreduzierten Katalysatoren die Trockenreformierung. Daneben kam es auch zur Bildung von Butadien. Die Butadien-Produktion war am höchsten an Cer-haltigen Katalysatoren mit niedrigerem Ni-Fe-Verhältnis bzw. Nickel-freien Katalysatoren.

1.3.7 1-Buten zu 1,3-Butadien

Die oxidative (Gl. 3) und nicht-oxidative (Gl. 4) Dehydrierung von 1-Buten zu 1,3-Butadien (im folgenden nur Butadien genannt) sind bei 600 °C endergonisch, also thermodynamisch ungünstig. Dies trifft auch auf die RWGS zu (Gl. 1), deren freie Reaktionsenthalpie bei 600 °C 6,7 kJ/mol beträgt. Die Reaktionen sollten demnach nicht vollständig, sondern nur im begrenzten Umfang ablaufen. Gleichzeitig kommt es unter Reaktionsbedingungen zur Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten (Gl. 5) [54]. Vergleichbare Reaktionen können bei der Dehydrierung von Ethylbenzol, Ethan, Propan und Isobutan nicht auftreten, weshalb die erreichte Butadien-Selektivität in der Regel geringer ist als die Styrol-, Ethen-, Propen- und Isobuten-Selektivitäten. Die Isomerisierung von 1-Buten vollzieht sich zudem schneller als die Dehydrierung [55]. Es wurde diskutiert, dass das Molekül Diels-Alder-Reaktionen eingeht, wodurch höhere, aromatische Strukturen bzw. Koks entstehen können [56] [57]. Unter allen hier genannten Edukten und Produkten ist Butadien mutmaßlich der stärkste Koks bildner.



Über die Dehydrierung von 1-Buten in Gegenwart von Kohlendioxid wurde erstmals 2014 von Yan *et al.* berichtet ^[54]. Es wurden zunächst Versuche ohne Katalysator durchgeführt. Dabei wurden ein Gemisch von 1-Buten und Kohlendioxid bzw. eine 1-Buten-Helium-Mischung durch einen Reaktor geleitet, dessen Temperatur schrittweise von 300 °C auf 800 °C erhöht wurde. Im Massenspektrometer wurde in Abwesenheit von Kohlendioxid die Bildung von Butadien beobachtet. Das Maximum der Butadien-Konzentration wurde bei einer Temperatur von 769 ° erreicht. In Gegenwart von Kohlendioxid trat das Butadien-Maximum bei 752 °C auf. Dies wurde als Indiz für den positiven Einfluss von Kohlendioxid auf die Butadien-Produktion aufgefasst. Anschließend wurden Fe₂O₃, 10 Ma.% Fe₂O₃/SiO₂, 10 Ma.% Fe₂O₃/Al₂O₃ sowie Al₂O₃ als Dehydrierungskatalysator in Gegenwart von Kohlendioxid getestet. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde abgeleitet, dass Fe₂O₃ die Dehydrierung unterstützte, indem es der Reaktion Gittersauerstoff zur Verfügung stelle. Ferner schlussfolgerten die Autoren, dass das Eisenoxid fein auf der Katalysatoroberfläche verteilt sein müsse, um den Redox-Zyklus des Eisenoxids zu ermöglichen. Zudem eignen sich Lewis-saure Materialien wie Fe₂O₃/Al₂O₃ besser als Katalysatoren als weniger saure SiO₂-basierte Systeme. Es wird berichtet, dass 2-Butene, welche bei der Dehydrierungsreaktion als Nebenprodukte entstehen, ebenfalls als Ausgangsstoff für die Butadien-Synthese verwendet werden können.

In einer darauffolgenden Arbeit optimierten Yan *et al.* das System Fe₂O₃/Al₂O₃ ^[55]. Sie stellten dazu Katalysatoren mit Fe₂O₃-Beladungen von 5, 10, 20 und 30 Ma.% her, die sie anschließend in der Dehydrierungsreaktion mit Kohlendioxid unter verschiedenen Bedingungen testeten. Dabei verglichen sie Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten nach 10 min Reaktionszeit. Der Katalysator mit einer Beladung von 20 Ma.% und einer spezifischen Oberfläche von 276 m²/g lieferte die besten Ergebnisse. Mit ihm konnte eine Butadien-Ausbeute von 22 % bei einem 1-Buten-Umsatz von 80 % erzielt werden (t = 10 min, T = 600 °C, WHSV = 4,5 g/(g_{Kat}·h), C₄H₈:CO₂ = 1:9). Eine Reaktionstemperatur von 600 °C wurde als optimal bezeichnet, da die Butadien-Selektivität bei tieferen Temperaturen als zu niedrig erachtet wurde und höhere Temperaturen die C₄-Selektivität zu sehr verringert hätten.

Gao *et al.* modifizierten Fe₂O₃/Al₂O₃ (Fe-Beladung 10 Ma.%) mit H₂SO₄, LiOH, NaOH sowie KOH und testeten die Katalysatoren ebenfalls in der Dehydrierungsreaktion mit Kohlendioxid ^[58]. Sie erzielten die höchsten Butadien-Ausbeuten und -Selektivitäten mit dem Li-modifizierten Material. Der mit H₂SO₄ modifizierte Katalysator erreichte

ebenfalls höhere Butadien-Ausbeuten als das nicht-modifizierte Material. Die Behandlung des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit NaOH und KOH führte hingegen zu geringeren Butadien-Ausbeuten. Die Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Azidität und Basizität untersucht. Die mittels NH_3 - und CO_2 -TPD festgestellten Unterschiede wurden mit dem unterschiedlichen Katalysatorverhalten in Zusammenhang gebracht. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der Anzahl schwach basischer Zentren für die Butadien-Produktion förderlich war, während eine zu geringe Anzahl saurer Zentren sowie eine zu hohe Anzahl stark basischer Zentren die Butadien-Bildung nicht erleichterten. Ferner wurde die Koksmasse auf der Katalysatoroberfläche mittels TGA quantifiziert und festgestellt, dass eine Modifikation des Katalysators mit Alkali-Metallen die Koksbildung verringern konnte.

Yan *et al.* setzten ihre Arbeit an eisenbasierten Katalysatoren fort und testeten 2017 einen Vollkatalysator, bei welchem Eisen in die Struktur von mesoporösem Al_2O_3 eingebaut war (Fe-Anteil 5 Ma.%, Oberfläche $382 \text{ m}^2/\text{g}$) [59]. Sie erzielten mit dem System eine Butadien-Ausbeute von 18 % bei einem 1-Buten-Umsatz von 74 % ($t = 10 \text{ min}$, $T = 600 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 4,5 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_4\text{H}_8:\text{CO}_2 = 1:9$). Die Butadien-Ausbeute dieses Systems war höher als die eines Trägerkatalysators ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, Fe-Anteil 5 Ma.%, Oberfläche $185 \text{ m}^2/\text{g}$), der zu Vergleichszwecken hergestellt und getestet wurde. Dieser Unterschied wurde auf die feine Verteilung der Eisenspezies und die hohe spezifische Oberfläche des Vollkatalysators zurückgeführt.

In einer weiteren Arbeit wurde die Sauerstoffmobilität von Eisenkatalysatoren untersucht [13]. Dazu wurden 14 verschiedene, Al_2O_3 -basierte Trägerkatalysatoren hergestellt, die einen Eisen-Anteil von 10 Ma.% aufwiesen und ein oder zwei weitere Elemente (Massenanteil ca. 1 %) enthielten. Die beigemischten Elemente waren Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Nickel und/oder Zinn. Mit $\text{FeVCrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ wurde die höchste Butadien-Ausbeute erreicht. Sie betrug 30 %. Der 1-Buten-Umsatz betrug 77 % und der Kohlendioxid-Umsatz 6% ($t = 10 \text{ min}$, $T = 600 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 4,5 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_4\text{H}_8:\text{CO}_2 = 1:9$). Anhand der Fe 2p XPS wurde deutlich, dass die Einführung von Chrom und Vanadium die Bindungsenergie der Fe 2p-Elektronen erhöhte. Dies bedeutete eine Vergrößerung der Elektronendichte am Eisen und sei, so die Autoren, der Aktivierung von Kohlendioxid, einem Elektronenakzeptor, förderlich. Ferner wiesen Chrom- und Vanadium-haltige Katalysatoren im O 1s XPS vergleichsweise hohe OII-Bindungsenergie auf, woraus eine gesteigerte Sauerstoffmobilität abgeleitet wurde. Die Chrom- und Vanadium-haltigen Katalysatoren wiesen in der CO_2 -TPD

vergleichsweise kleine Tieftemperatursignale bei 142 °C und relativ ausgeprägte Hochtemperatur-Signale bei ca. 412 °C auf. Dies deutete auf eine starke Chemisorption des Kohlendioxids hin und wurde als möglicher Grund für einen verbesserten Kohlendioxid-Umsatz genannt. Aus den Untersuchungsergebnissen wurde abgeleitet, dass bei jedem Katalysator stets über 80 % des Butadiens oxidativ gebildet wurden. Es sei erwähnt, dass die Stabilität des $\text{FeVCrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ relativ gering war. Bei einer Reaktionszeit von 40 min betrug die Butadien-Ausbeute nur noch 11 % bei einem 1-Buten-Umsatz von 28 %.

2019 veröffentlichten Yan *et al.* Forschungsergebnisse zu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ [60]. Bei diesem Trägerkatalysator war Cer als Promotor in die mesoporöse Struktur des Al_2O_3 eingebaut. Der Katalysator mit einem Cer-Massenanteil von 1 Ma.% lieferte eine Butadien-Ausbeute von 43 % bei einem 1-Buten-Umsatz von 85 % und einem Kohlendioxid-Umsatz von 14 % ($t = 10 \text{ min}$, $T = 600 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 4,5 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_4\text{H}_8:\text{CO}_2 = 1:9$). Gemäß ihren Angaben übersteigt die Menge des umgesetzten Kohlendioxids die Menge des vor der Reaktion vorhandenen 1-Butens. Wie in ihrer vorangegangenen Arbeit wurde die hohe Butadien-Produktion und der hohe Kohlendioxid-Umsatz mit einer durch die Cer-Dotierung verbesserten Elektronendichte am Eisen und erhöhten Sauerstoffmobilität erklärt. Innerhalb von 30 min nach der ersten Messung fiel die Butadien-Ausbeute jedoch auf 14 % bei einem 1-Buten-Umsatz von nur noch 42 %.

Anschließend widmeten sich Yan *et al.* der Lewis- und Brønsted-Azidität [61]. Während die Lewis-Azidität, wie bereits erwähnt, eine wichtige Rolle bei der Dehydrierung spielt, findet an Brønsted-Zentren die Doppelbindungsisomerisierung statt. Zunächst wurde Al_2O_3 mit unterschiedlichen Mengen ZnCl_2 und anschließend mit FeVCrO_x (10 Ma.% Fe, 1 Ma.% V, 1 Ma.% Cr) beladen. Dann wurden die verschiedenen Katalysatoren mittels NH_3 -TPD sowie Pyridin-Adsorption (Pyr-IR) untersucht, um die Anzahl der sauren Zentren und das Verhältnis der Lewis-sauren zu Brønsted-sauren Zentren (L/B-Verhältnis) zu bestimmen. Eine Erhöhung des ZnCl_2 -Anteils von 0 Ma.% auf ca. 7 Ma.% führte zu einer leichten Verringerung der Anzahl der sauren Zentren und zu einer Änderung des L/B-Verhältnisses von 2,6 auf 4,1. Die Butadien-Selektivität stieg mit steigendem ZnCl_2 -Anteil von 44 % (0 Ma.% ZnCl_2) auf 49 % (7 Ma.% ZnCl_2). Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Umsetzung des 1-Butens einer Kinetik nullter Ordnung folgt. Somit sollte die Butadien-Produktion lediglich von der

verfügbaren Katalysatoroberfläche und nicht von der Konzentration des 1-Butens abhängen.

2020 verwendeten Yan *et al.* erstmals Aktivkohle als Träger für Eisenkatalysatoren in der Dehydrierung von 1-Buten mit Kohlendioxid ^[41]. Sie behandelten den Träger mit Salpetersäure vor, um aktive Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche zu erzeugen. Anschließend imprägnierten sie das Material mit einer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und kalzinieren es im Stickstoff-Strom. Der Katalysator $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{FeO}/\text{AC}$ (AC steht für Aktivkohle, Fe-Gehalt des Katalysators 13 Ma.%, spezifische Oberfläche 1843 m^2/g) erreichte eine Butadien-Selektivität von 54 Ma.%, eine Butadien-Ausbeute von 43 %, einen 1-Buten-Umsatz von 79 % sowie einen Kohlendioxid-Umsatz von 6 % ($t = 10 \text{ min}$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 4,5 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_4\text{H}_8:\text{CO}_2 = 1:9$). Die Ergebnisse der TEM und Mössbauer-Spektroskopie zeigten, dass dieser Katalysator Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 14 nm besaß. Die Partikel besaßen einen Kern aus Fe_7C_3 und eine Schale aus FeO. Die Autoren konnten zeigen, dass eine hohe Anzahl von Sauerstoffspezies auf der Trägeroberfläche die Bildung kleiner, homogen verteilter Eisenpartikel fördert. Ferner schlossen sie aus den Ergebnissen IR-spektroskopischer Untersuchungen sowie der NH_3 -TPD von behandelten Aktivkohleträgern, dass die Einführung von Sauerstoffspezies zur Erzeugung saurer Zentren führe, welche die Reaktion unterstütze. Wie auch in den vorangegangenen Arbeiten deaktivierte das optimierte System, hier $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{FeO}/\text{AC}$, innerhalb kurzer Zeit. Bei einer Reaktionszeit von 40 min war die Butadien-Selektivität auf 30 %, die Butadien-Ausbeute auf 19 % und der 1-Buten-Umsatz auf 62 % gefallen. Als ein Grund der Deaktivierung wurde die Veränderung der Eisenspezies genannt. Gebrauchtes $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{FeO}/\text{AC}$ zeigte im XRD deutliche Reflexe von Fe_3O_4 .

Neben Eisenkatalysatoren wurde für die Reaktion auch Cr-SiO_2 als Katalysator getestet ^[62]. Gao *et al.* synthetisierten mesoporöses SiO_2 und bauten dabei Chrom in die Struktur mit ein. Mit einem Chrom-Anteil von 5 Ma.% erzielten sie eine Butadien-Ausbeute von 34 % bei einem 1-Buten-Umsatz von 82 % ($t = 10 \text{ min}$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 4,5 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$, $\text{C}_4\text{H}_8:\text{CO}_2 = 1:6$). Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Eisenkatalysatoren erwies sich das Chrom-basierte System als stabiler. Nach einer Reaktionszeit von 250 min betrugen die Butadien-Ausbeute noch 20 % und der 1-Buten-Umsatz 75 %. Die Autoren geben Cr(VI) als Spezies an, die die oxidative Dehydrierung katalysiert. Cr(III) katalysiere die nicht-oxidative Dehydrierung, bilde jedoch weniger Butadien als Cr(VI). Letzteres konnten die Autoren belegen, indem sie

frisches Cr-SiO₂ bei 450 °C mit Wasserstoff behandelten, um das Verhältnis Cr⁶⁺/Cr³⁺ zu verringern. Der vorreduzierte Katalysator zeigte im anschließenden Dehydrierungsversuch geringere 1-Buten-Umsätze und Butadien-Ausbeuten als der nicht-vorreduzierte Katalysator. Aus den XRD, UV-Vis- und Raman-Spektren ging hervor, dass Cr-SiO₂ im Vergleich zu CrO_x/SiO₂ mit gleichem Chrom-Anteil eine schwächer ausgeprägte CrO_x-Phase und mehr niederpolymerisierte Chrom-Spezies besaß. Dies sei, so die Autoren, der Grund dafür, weshalb die Butadien-Produktion an Cr-SiO₂ größer war als an CrO_x/SiO₂. In Abwesenheit von Kohlendioxid zeigte Cr-SiO₂ verminderte 1-Buten-Umsätze und geringere Butadien-Ausbeuten. Mittels XPS der Proben, die in Kohlendioxid und ohne Kohlendioxid getestet worden waren, konnte dargelegt werden, dass Kohlendioxid Cr³⁺ zu Cr⁶⁺ reoxidiert. Die Reoxidation des Chroms mit Kohlendioxid konnte die fortschreitende Reduktion jedoch nur bedingt aufhalten.

2016 veröffentlichten Yan *et al.* Ergebnisse Platin-basierter Systeme [63]. Sie testeten Al₂O₃ und SiO₂ als Träger für Platin-Nanopartikel mit einem Kern aus elementarem Platin und einer Schale aus Platinoxid. Ferner testeten sie zur Herstellung des Pt⁰-PtO_x/Al₂O₃ verschiedene Kalzinierungsbedingungen. Die höchste mit diesem System erreichte Butadien-Ausbeute betrug 19 % (t = 10 min, T = 600 °C, WHSV = 4,5 g/(g_{Kat}·h), C₄H₈:CO₂ = 1:9).

1.4 1,3-Butadien

1.4.1 Industrielle Methoden und Verfahren

Butadien wird hauptsächlich aus Erdöl gewonnen, welches entweder in flüssiger Form oder in Quarzsand gebunden (Ölsand) auftritt (Abb. 3) [1]. Ölschiefer, ein Sedimentgestein, welches polymeres, organisches Material (Kerogen) enthält, stellt eine weitere mögliche Rohstoffquelle dar [64]. Die Ölgewinnung aus diesem Material ist noch nicht profitabel genug für eine großtechnische Anwendung. Das Rohöl wird zunächst bei Atmosphärendruck fraktioniert destilliert (raffiniert) [1]. Dabei werden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 175 °C Naphtha und in einem Bereich von 225 °C bis 360 °C Gasöl abgetrennt. Beide Fraktionen werden, soweit sie nicht anders weiterverarbeitet werden, dem Heavy Steamcracker zugeführt. Beim Light Steamcracking werden Ethan, Propan und Butan als Ausgangsstoffe eingesetzt. Das Steamcracking dient vornehmlich der Ethenproduktion. Dabei entsteht jedoch auch

eine Vielzahl anderer Substanzen, unter anderem Butadien, die isoliert und weiterverwendet werden können.

2019 wurden über 91 % des weltweit produzierten Butadiens aus dem Produktgemisch des Steamcrackings gewonnen ^[65]. Der Anteil des bei der Ethen-Produktion anfallenden Butadiens unterscheidet sich je nach Ausgangsstoff bzw. Stoffgemisch (Tab. 1). Vielen leichten Steamcrackern sind keine Anlagen zur Butadien-Gewinnung nachgeschaltet ^[66].

Tab. 1. Butadien-Anteil in kg pro 100 kg produziertem Ethen ^[67].

Quelle	Butadien-Anteil
Ethan	1 – 2
Propan	4 – 7
<i>n</i> -Butan	7 – 11
Naphtha	12 – 15
Gasöl	18 – 24

Der wichtigste Schritt des Verfahrens ist die Pyrolyse ^[1] ^[68]. Der Ausgangsstoff wird dabei zusammen mit überhitztem Wasserdampf durch ein bis zu 80 m langes Rohr geleitet, welches von außen auf 800 °C bis 900 °C erhitzt wird. Dabei kommt es zur Spaltung von C-C und C-H-Bindungen, also zum Zerfall und zur Dehydrierung von organischen Molekülen. Die entstehenden Intermediate rekombinieren über Radikal-Mechanismen zu Olefinen, welche in der Diels-Alder-Reaktion Aromaten bilden. Die Entstehung höher aromatischer Verbindungen, sprich Koks, wird durch den Wasserdampf zurückgedrängt. Das Gemisch, das den Reaktor verlässt, wird gequench und durch verschiedene Verfahren (Destillation, Abkühlung, Extraktion) in unterschiedliche Fraktionen (C1, C2, C3, C4, C_{≥5}) aufgetrennt. Das C4-Gemisch besteht typischerweise zu 40 % bis 50 %, zuweilen aber auch bis zu 75 % aus Butadien ^[65].

Die bei der Gewinnung von Butadien anfallenden *n*-Butene und *n*-Butan können durch Dehydrierung in Butadien überführt werden ^[67]. Diese Prozesse tragen jedoch nur im einstelligen Prozentbereich zur globalen Butadien-Produktion bei. Aufgrund der geringeren Reaktivität von *n*-Butan müssen hier bei der Dehydrierung 130 °C höhere Temperaturen herrschen, um eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit wie bei den *n*-Butenen zu erzielen. Bei der *n*-Butandehydrierung kommt es daher zu noch stärkeren Zersetzungsreaktionen als bei der Dehydrierung der reaktiveren *n*-Butene, weshalb der Prozess weniger wirtschaftlich attraktiv ist ^[67].

Zu den heute industriell genutzten Verfahren gehört der Houdry-Prozess ^[67]. Hier wird *n*-Butan bei Temperaturen von 600 °C bis 620 °C über einen CrO_x/Al₂O₃ geleitet. Um

die Dehydrierung, bei der sich die Gasmenge erhöht, zu fördern, wird die Reaktion bei 0,2 bar bis 0,4 bar Druck durchgeführt. Bei *n*-Butan-Umsätzen von 30 % bis 40 % können Butadien-Ausbeuten von bis zu 65 % erzielt werden. Die Verkokung führt relativ schnell zur Katalysator-Deaktivierung. Aus diesem Grund werden die Reaktion nach wenigen Minuten unterbrochen, der Reaktor gespült und die Kohlenstoffablagerungen mit Luftsauerstoff verbrannt. Nachdem der Luftsauerstoff wiederum aus dem Reaktor gespült wurde, wird die Reaktion von neuem gestartet. Für gewöhnlich werden in einer industriellen Anlage mindestens drei Reaktoren gleichzeitig betrieben, um kontinuierlich zu produzieren.

Im Dow-Prozess werden *n*-Butene zu Butadien umgewandelt ^[67]. Die Dehydrierung wird hier bei Temperaturen zwischen 600 °C bis 675 °C und 1 bar Druck durchgeführt. Als Katalysator wird ein Cr₂O₃-haltiges Ca-Ni-Phosphat verwendet. Ferner wird dem Eduktgemisch Wasserdampf in einem Wasser-Buten-Verhältnis von 20:1 zugesetzt. Auch hier muss der Katalysator nach 15 min aufgrund der starken Koksbildung mit Luft regeneriert werden, weshalb wie beim Houdry-Prozess mehrere Reaktoren parallel betrieben werden. Der Dow-Prozess erreicht *n*-Buten-Umsätze von 50 % mit Butadien-Selektivitäten von 90 %. Neben den genannten Katalysatorsystemen wurden auch Fe-Cr-Oxide ^[67] und Pt/Al₂O₃ ^[69] für nicht-oxidative Dehydrierungen entwickelt.

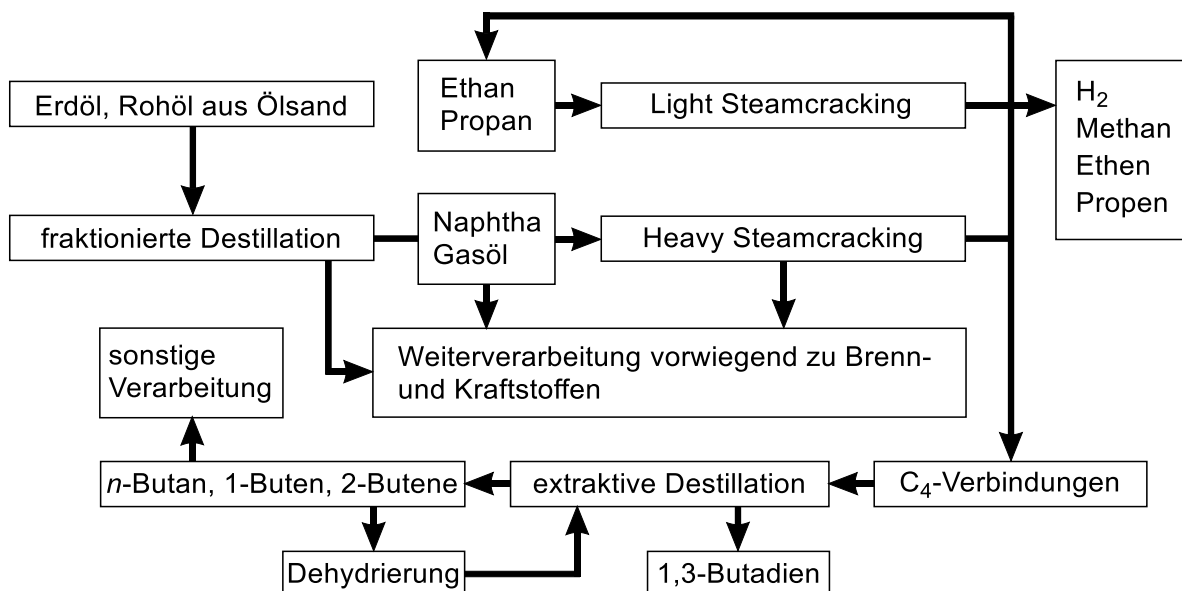


Abb. 3. Schematische, vereinfachte Übersicht zur Produktion von 1,3-Butadien.

Auch die oxidative Dehydrierung von *n*-Butenen wird im Industriemaßstab durchgeführt (Oxo-D-Prozess) ^[67] ^[65]. Hierbei handelt es sich um ein kontinuierliches Verfahren, bei dem *n*-Buten mit Sauerstoff dehydriert wird. Ein Sauerstoffüberschuss

verbessert die Katalysatorstabilität, weshalb für gewöhnlich ein Sauerstoff-Buten-Verhältnis von 0,55 eingestellt wird. Die Oxidation erzeugt große Wärmemengen. Um die maximale Temperatur im Reaktor zu regulieren, wird Wasserdampf zudosiert; in der Regel in einem Wasser-Buten-Verhältnis von 10:1. Als Katalysatoren werden beispielsweise Bi/Mo- oder Sn/Sb-basierte Systeme genutzt. Wahrscheinlich werden auch Fe-basierte Katalysatoren eingesetzt. Die Industrie erreicht beim Einsatz von *n*-Butenen Butadien-Ausbeuten von über 70 % mit Selektivitäten von bis zu 90 %.

Die C4-Gemische aus dem Steamcracking oder den verschiedenen Dehydrierungs-Prozessen werden durch extraktive Destillation aufgereinigt. Diese Methode wird angewendet, da die Siedetemperaturen der verschiedenen Bestandteile des Roh-Butadiens sehr nahe beieinander liegen bzw. während einer herkömmlichen Rektifikation Azeotrope bilden. Bei der extraktiven Destillation wird das C4-Gemisch in einem Lösungsmittel, beispielsweise DMF, gelöst (gewaschen). Die flüssige Phase wird anschließend erhitzt, wobei die weniger löslichen Stoffe (Butan, 1-Buten, 2-Butene) in die Gasphase übergehen. In der flüssigen Phase verbleiben 1,3-Butadien, 1,2-Butadien und verschiedene Alkine. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Gasgemisch erneut mit DMF gewaschen und destilliert. Die extraktive Destillation wird in mehreren Schritten wiederholt, bis 1,3-Butadien eine Reinheit von >99,6 % erreicht. Ein Teil der Alkine, die bei der Butadien-Aufreinigung anfallen, können selektiv an Palladiumkatalysatoren zu Butadien umgewandelt werden, um dessen Ausbeute zu erhöhen ^[70]. In der Praxis scheint diese Reaktion heute kaum eine Rolle zu spielen ^[65]. Das aufgereinigte Butadien wird in Druckgasbehältern in flüssiger Form gelagert und enthält Inhibitoren, wie beispielsweise *tert*-Butylcatechol (TBC), die unerwünschte Polymerisations-Reaktionen unterdrücken ^[65].

1.4.2 Alternative, biobasierte Produktionswege

Die Produktion von Butadien ist sehr eng mit der Ethen-Produktion verknüpft. In den letzten Jahren hat die Menge des Ethens, das durch Steamcracking von Ethan aus Schiefergas erzeugt wird, zugenommen ^[71]. Dessen Fördermenge steigt vor allem in Nordamerika durch die Anwendung neuer Fördermethoden. Da diese Entwicklung zur teilweisen Verdrängung des Heavy Steamcrackings führt, sieht sich die chemische Industrie bezüglich der Verfügbarkeit zahlreicher Chemikalien (unter anderem Butadien) vor neue Herausforderungen gestellt. Ein grundsätzliches Problem besteht ferner darin, dass Chemikalien nicht unendlich lange durch die Umwandlung fossiler

Rohstoffe erzeugt werden können, da diese endlich sind und ihre Förderung und Verwendung zerstörerische Auswirkungen auf die Umwelt zur Folge haben. Daher ist es sinnvoll, alternative und umweltfreundlichere Produktionswege für Stoffe wie Butadien zu entwickeln bzw. zu (re-)etablieren.

Ethanol ist ein Ausgangsstoff für Butadien-Synthesen, der auf mikrobiologischem Weg aus Biomasse erzeugt werden kann. Heute wird Ethanol vor allem aus dem Zucker des Zuckerrohrs und aus Getreidestärke gewonnen. Es gibt Bestrebungen, Ethanol aus der Lignocellulose von Pflanzenabfällen zu erzeugen ^[72]. Dieses Verfahren würde eine umweltfreundlichere Alternative zu den aktuellen Produktionswegen darstellen und wird für die großtechnische Anwendung erprobt. Allerdings ist es noch nicht ausgereift, sodass es sich bisher nicht gegen die Ethanol-Gewinnung aus Zucker und Stärke durchsetzen kann. Die Ethanol-Produktion aus Algen findet bisher nur im Labormaßstab statt.

Verschiedene Syntheserouten vom Ethanol zum Butadien sind seit langem bekannt und wurden bereits im industriellen Maßstab beschritten ^[67] ^[73]. In den USA und im Großteil Europas wurden diese Prozesse in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts aufgrund der hohen Butadien-Produktion aus Erdöl aufgegeben. Eines der wichtigsten und bekanntesten Verfahren zur Herstellung von Butadien aus Ethanol ist der Lebedev-Prozess. Bei Temperaturen zwischen 300 °C bis über 425 °C wird das Ethanol an einem Katalysator, beispielsweise MgO-SiO₂, direkt zu Butadien umgewandelt. Es werden Butadien-Selektivitäten von bis zu 70 % erreicht ^[67]. Im Ostromyslensky-Prozess reagiert ein Gemisch aus Ethanol und Acetaldehyd zu Butadien ^[73]. Als Katalysator kann beispielsweise TaO_x/SiO₂ eingesetzt werden. Beide Syntheserouten verlaufen im Prinzip gleich. Beim Lebedev-Prozess wird zunächst ein Teil des Ethanols zu Acetaldehyd oxidiert. Wie beim Ostromyslensky-Prozess kommt es dann zu einer Aldolkondensation (Abb. 4). Es bildet sich das Crotonaldehyd, welches wiederum zum Alkohol reduziert wird. Durch eine zweite Wasser-Eliminierung entsteht schließlich Butadien ^[73].

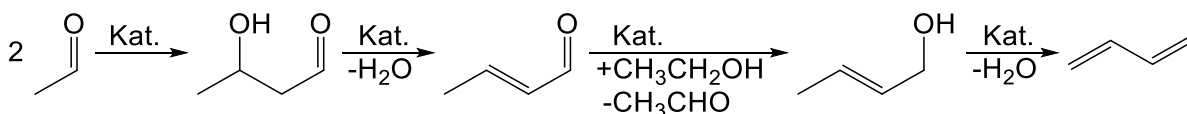


Abb. 4. Verlauf der Butadien-Bildung aus Acetaldehyd und Ethanol ^[73].

Die Erzeugung von Butadien aus biogenen C4-Alkoholen ist noch nicht industriell umgesetzt aber Gegenstand der Forschung (Abb. 5) [73] [74]. 1,4- und 2,3-Butandiol können mithilfe von Mikroorganismen beispielsweise aus Glukose erzeugt werden. Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 und Lu_2O_3 katalysieren die Bildung von Butadien aus 1,4-Butandiol. Die Reaktion verläuft über das 3-Buten-1-ol. An Sc_2O_3 wird 2,3-Butandiol selektiv zu 3-Buten-2-ol umgewandelt. Dieses kann wiederum an einem sauren Katalysator zu Butadien und Wasser reagieren. Saure Systeme können aber nicht bei allen Alkoholen zu Wassereliminierungen eingesetzt werden, da sie nicht selektiv sind. Butadien kann klassischerweise mit 1,3-Butandiol als Ausgangsstoff an Na-Polyphosphat erzeugt werden. Alternativ kann 1,3-Butandiol erst an CeO_2 zu 2-Buten-1-ol und 3-Buten-2-ol reagieren, welche dann an einem sauren Katalysator zu Butadien umgewandelt werden. Die Bioverfügbarkeit dieses 1,3-Butandiols ist jedoch relativ gering, weswegen es für die biobasierte Butadien-Produktion weniger attraktiv ist als 1,4- und 2,3-Butandiol. 1-Butanol kann an Al_2O_3 -basierten Katalysatoren zu Buten bzw. direkt zu Butadien reagieren. Da sich aus Biomasse deutlich weniger 2-Butanol als 1-Butanol gewinnen lässt, ist die Verwendung von 2-Butanol weniger interessant.

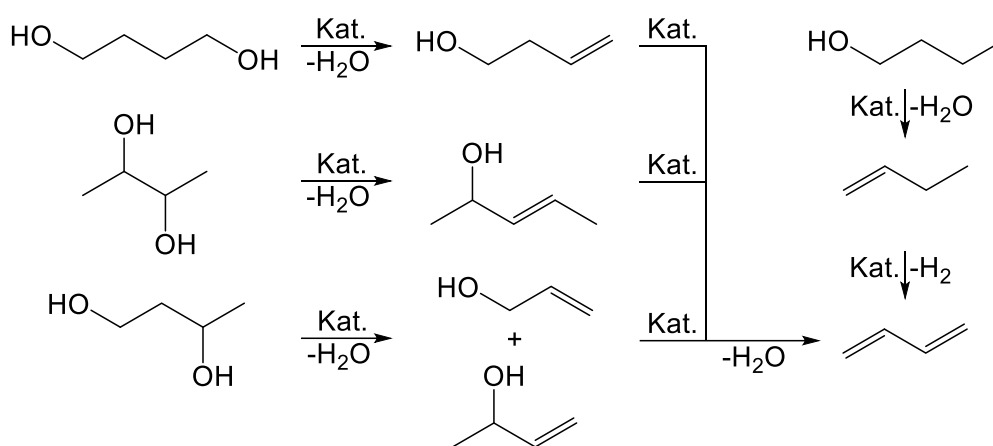


Abb. 5. Butadien-Erzeugung aus C4-Alkoholen [74].

Ein weiterer möglicher Ausgangsstoff für die Synthese von Butenen und somit auch für die Butadien-Synthes ist γ -Valerolacton [75]. Diese Verbindung lässt sich durch die Hydrierung von Lävulinsäure herstellen, welche wiederum durch die Zersetzung von Cellulose mit Schwefelsäure bei 190 °C bis 230 °C erhalten werden kann [76]. Bond et al. decarboxilierten γ -Valerolacton an einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei 375 °C und 36 bar und erreichten dabei Buten-Ausbeuten von 93 % [75].

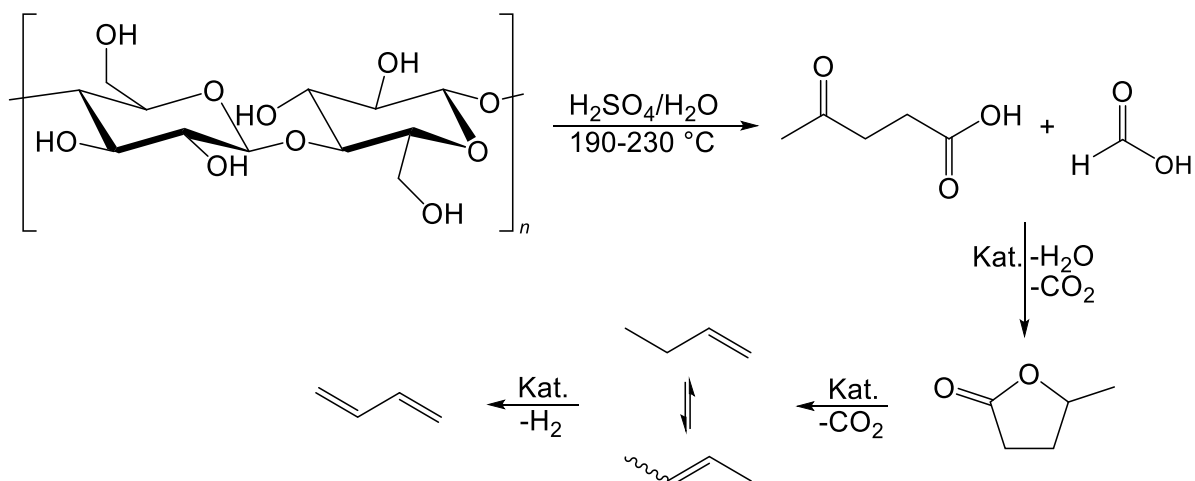


Abb. 6. Butadien-Produktion aus Cellulose über γ -Valerolacton [76].

1.5 Verwendung von Butadien

Butadien wird zur Synthese verschiedener Polymere und Harze genutzt, aus denen unterschiedlichste Produkte hergestellt werden (Tab. 2) [65]. Die Polymerisation kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden [1] [77] [78], von denen drei im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Die Methode, die Reaktionsbedingungen und eingesetzten Katalysatoren bestimmen, wie die Monomere miteinander verknüpft werden (ob 1,4-*cis* oder -*trans*-Struktur oder 1,2-Struktur vorliegt). Dies wiederum beeinflusst die thermischen Eigenschaften des Polymers.

Bei der Emulsionspolymerisation befinden sich die Monomere in den Micellen, die aus anionischen Tensiden wie beispielsweise Fettsäuren bestehen und in der wässrigen Lösung verteilt sind [1]. Der Start der Polymerisationsreaktion erfolgt beispielsweise über das Radikal eines organischen Peroxids, welches durch eine Redoxreaktion mit Fe(II) in der wässrigen Phase erzeugt wird. [78] Die Radikale migrieren zu den Micellen und lösen in ihnen die Polymerisationsreaktion aus. Die Reaktion wird nicht bis zum vollständigen Umsatz der Stoffe durchgeführt (60 % bis 70 %), um eine zu starke Vernetzung der Ketten zu vermeiden [78]. Zum Abbruch der Reaktion kann beispielsweise Hydrochinon eingesetzt werden. Die Reaktionstemperatur beträgt $5\text{ }^\circ\text{C}$ [78]. Durch den Zusatz von Säuren kann die Emulsion „gebrochen“ werden, was bedeutet, dass das Polymer ausgefällt wird [1].

Die Polymerisation in organischem Lösungsmittel (Lösungspolymerisation) kann anionisch mit Butyl-Lithium gestartet werden [78]. Um Block-Copolymere zu erzeugen, werden die unterschiedlichen Monomere sequenziell in abwechselnder Reihenfolge hinzugegeben. Um Blockpolymerisation zu vermeiden wird die leichter

polymerisierende Komponente schrittweise hinzugegeben oder es werden der Reaktionsmischung Randomisierer, wie Lithium-*tert*-Butanolat, hinzugegeben ^[78]. Die Reaktion kann mit verschiedenen Stoffen gestoppt werden. Dazu zählen Alkohole, Kohlendioxid, Epoxide und Halogenalkane ^[78]. Die anionische Polymerisation eignet sich nicht für die Darstellung von Nitrilen.

Zur Durchführung der Ziegler-Natta-Reaktion ^[78] wird ein Katalysator und Co-Katalysator, klassischerweise TiCl_4 und AlEt_3 , in einem organischen Lösungsmittel aufgeschlämmt (Slurriypolymerisation). Titan bildet einen Metallorganylkomplex, an welchem die zugesetzten Alkene koordinieren und polymerisieren. Das Lösungsmittel wird anschließend abzentrifugiert, der Katalysator mit Wasserdampf zerstört und das Polymer getrocknet ^[1].

Tab. 2. Kunststoffe, bei deren Herstellung Butadien als Monomer bzw. Oligomere des Butadiens eingesetzt werden, sowie Kunststoffe, bei deren Herstellung Butadien der Synthese von Intermediaten dient ^[65].

Kunststoff	Verwendung
Polybutadien	Reifen, Intermediat zur Produktion von Acrylonitril-Butadien-Styrol-Harzen (ABS), Schlagzäh-Modifizierer
Butadien-Styrol	Reifen, Dichtungen, Schuhsohlen, Kabelisolierungen, andere Gummiprodukte, Klebstoffe
Butadien-Styrol-Latex	Schaumgummi in Teppichen, Polster, Unterlagen, Schwämme, Klebstoffe für Bodenbeläge, im Straßenbau, für Dächer, etc., Dichtungsmasse, Papierbeschichtung
Acrylonitril-Butadien-Styrol	u. a. Autoteile, Telefone, Computer und andere Bürogeräte
Nitril-Butadien	Autoteile, Schläuche, Dichtungen, Klebstoffe, Handschuhe, Schuhe, ölresistente Kleidung
Butadien-Styrol-Block-Copolymere	Thermoplastische Materialien wie Asphalt-Streckmittel, Schmierölzusatz, Klebstoffe, Verpackungen, Wegwerf-Geschirr, Spielzeug, Schlagzäh-Modifizierer
Methyl-Methacrylat-Butadien-Styrol	Schlagzäh-Modifizierer in Autoteilen, Flaschen und Verpackungen
Nylon	Textilien
Chloropren (Neopren)	Handschuhe, Beschichtungen, Klebstoffe, Bindemittel, Dichtungsmittel, Gürtel, Schläuche, Schuhe

Butadien kann auch zu Adiponitril umgesetzt werden, welches eine Vorstufe für die Nylon-Produktion ist. Für die Herstellung von Chloropren wird Butadien zunächst mit Chlor zum 3,4-Dichlorobuten umgesetzt. Anschließend wird Salzsäure eliminiert und das sich daraus ergebende 2-Chloro-Butadien dient als Monomer für die Chloropren-Synthese.

1.6 Zielstellung der Arbeit

Wie bereits dargelegt wurde, konnten mit VO_x/SiO_2 gute Ergebnisse bei der Dehydrierung verschiedener Edukte erzielt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte das System erstmals in der Dehydrierung von 1-Buten getestet werden. So sollte zunächst ein SiO_2 -Träger (SBA-15) auf unterschiedliche Weise mit VO_x beladen und charakterisiert werden, um den Einfluss verschiedener Beladungsmethoden auf die Struktur der aktiven Spezies herauszustellen. Dann sollte der Zusammenhang zwischen der Struktur der aktiven Komponente und dem Katalysatorverhalten untersucht werden. Neben Untersuchungen zum Einfluss der Bedingungen auf die Reaktion sollte auch die Koksbildung Gegenstand dieser Arbeit sein.

Die vorgestellten Ergebnisse aus der Literatur zu oxidischen Eisen-Aluminium-Katalysatoren gaben Anlass dazu, die Arbeit auf diesem Themengebiet fortzusetzen. Um die Wirkung basischer Zentren genauer zu studieren, wurden auch Magnesiumhaltige, oxidische Eisenkatalysatoren getestet. Es sollte herausgestellt werden, wie genau sich die Anwesenheit von Kohlendioxid auf die Eisen-katalysierte Butadien-Bildung und Koksproduktion auswirkt. In diesem Zusammenhang sollte auch die Rolle des bei der Reaktion entstehenden Wassers beleuchtet werden. Mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und Wassermolekülen werden in der Literatur selten diskutiert, obwohl immer wieder erwähnt wird, dass die RWGS zur Bildung von Wasser führt.

2 Materialien und Methoden

2.1 Herstellung der vanadiumbeladenen Materialien

2.1.1 Synthese von SBA-15

25 g Pluronic® P123 (Sigma Aldrich) wurden in eine Lösung aus 600 g entionisiertem Wasser und 120 g HCl (37 %, Fisher Chemicals) gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur (RT) so lange gerührt, bis es zu einer klaren, homogenen Lösung wurde. In diese Lösung wurden unter starkem Rühren 48 g Tetraethylorthosilicat (TEOS, 98 %, Alfa Aesar) gegeben. Innerhalb von 1 h wurde sie auf 45 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 24 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf 90 °C erwärmt und ruhte 3 d bei dieser Temperatur. Anschließend wurde sie auf RT abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 300 mL Wasser gewaschen und 1 d bei RT und weitere 4 h bei 90 °C getrocknet. Das getrocknete Material wurde im Muffelofen innerhalb von 10 h auf 550 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 6 h kalziniert.

2.1.2 Beladung des SBA-15 in wässriger Lösung

V₂O₅ (≥ 99 %, Merck) und Oxalsäure (Dihydrate, ≥ 99 %, Merck) wurden in 30 mL entionisiertes Wasser gegeben. Die verwendeten Mengen waren 20,7 mg V₂O₅ und 43,4 mg Oxalsäure (für Aq1.2), 42,5 mg und 88,3 mg (Aq2.4) sowie 89,4 mg und 185,8 mg (Aq5.4). Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt und gerührt. Nach 30 min war eine klare, blaue Lösung entstanden, welche auf RT abgekühlt wurde. Zu dieser Lösung wurden 800 mg SBA-15 gegeben. Die Suspension wurde 30 min bei RT gerührt und anschließend im Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck und 70 °C eingedampft. Der zurückbleibende Feststoff wurde über Nacht bei 70 °C getrocknet und dann im Röhrenofen in 20 mL/min Sauerstoff bei 600 °C 5 h kalziniert (Heizrate 5 °C/min).

Neben SBA-15 wurden auch TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃ auf diese Weise mit Vanadiumoxid beladen (angestrebter Vanadiumgehalt 1,2 Ma.%) und im Rahmen von Voruntersuchungen getestet. Näheres zu den Synthesen von TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃ im Anhang (Abschnitt 6.2) bzw. im Abschnitt 2.2.1.

2.1.3 Beladung des SBA-15 in organischem Lösungsmittel

Die Imprägnierung von SBA-15 wurde in einer Glovebox durchgeführt. Dazu wurde jeweils 1,0 g SBA-15 mit Lösungen aus 0,126 mL Vanadium(V)-Triisopropoxid und 1,180 mL trockenem Isopropanol (für Im2.4), 0,266 mL und 1,040 mL (Im3.7) sowie 0,596 mL und 0,710 mL (Im7.5) verrieben. Das imprägnierte Material wurde über Nacht in einem Schlenkrohr im Argonstrom bei 120 °C getrocknet. Die getrockneten Substanzen wurden wie unter 2.1.2 beschrieben im Röhrenofen kalziniert.

Für die Herstellung einer weiteren Probe (Gr0.6) wurden 2,0 g trockenes Vanadylacetylacetonat in 800 mL trockenes Toluol gegeben. Die Suspension wurde bei RT in Argonatmosphäre über Nacht gerührt und anschließend filtriert. 800 mg trockenes SBA-15 wurden zu dem Filtrat hinzugegeben, wonach die Suspension bei RT in Argonatmosphäre 24 h gerührt wurde. Sie wurde anschließend zentrifugiert und der gewonnene Rückstand wurde dreimal mit 80 mL Toluol gewaschen. Die Substanz wurde bei 80 °C über Nacht getrocknet und dann wie in 2.2.1 beschrieben im Röhrenofen kalziniert.

2.2 Herstellung eisenhaltiger und eisenfreier Oxide

2.2.1 Fe-Al und u-Al

Zur Herstellung von Fe-Al wurden 6,0 g Disperal P2 (Sasol) in 24 mL entionisiertem Wasser 3 h lang bei RT gerührt. Dann wurden 3,0 g Triton® X-100 (Alfa Aesar) hinzugegeben, wonach die Suspension für 1 h weitergerührt wurde. Anschließend wurden 1,947 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (> 98 %, Alfa Aesar) gelöst in 4 mL Wasser hinzugegeben. Das daraufhin entstandene Gel wurde mit einem Spatel gerührt und anschließend auf einer Petrischale verteilt. Die Masse wurde zunächst für 18 h bei 60 °C getrocknet und dann im Röhrenofen in 50 mL/min Argon mit einer Heizrate von 1,2 °C/min auf 600 °C geheizt, wo es 6 h im Argonstrom kalziniert wurde. Das Material wurde anschließend in einen Muffelofen überführt, mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 600 °C geheizt und bei dieser Temperatur erneut 6 h kalziniert. Unbeladenes Al_2O_3 (u-Al) wurde in ähnlicher Weise synthetisiert. Um hier eine Gelierung zu erzielen, wurden 2 mL kaltgesättigte $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ -Lösung zur Dispersion hinzugegeben. Die Katalysatoren mit einem Eisengehalt > 5 Ma.%, welche in Abschnitt 3.2.1.1 vorgestellt werden, wurden ebenfalls nach der obigen Methode synthetisiert.

2.2.2 Fe-Mg-Al und u-Mg-Al

Zur Herstellung von Fe-Mg-Al wurden 6,099 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99 \%$, Carl Roth), 2,028 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Alfa Aesar) und 0,433 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99 \%$, Merck) in 40 mL Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Carbonatlösung (3,183 g Na_2CO_3 in 80 mL Wasser) hinzugegeben. Der pH-Wert der Carbonatlösung fiel auf 9,5 und wurde von da an durch Zutropfen einer 2 M NaOH-Lösung gehalten. Als die eisenhaltige Lösung vollständig zur Carbonatlösung hinzugegeben war, wurde die Suspension auf 80 °C erwärmt und 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Der abgekühlte Ansatz wurde zentrifugiert und der feste Rückstand viermal mit 80 mL Wasser gewaschen. Das Material wurde über Nacht bei 70 °C getrocknet. Danach wurde es im Muffelofen mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 600 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 6 h kalziniert. Für die Synthese von u-Mg-Al wurden 2,415 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eingewogen aber kein Eisensalz verwendet. Die im Abschnitt 3.2.1.2 diskutierten Materialien wurden ebenfalls wie Fe-Mg-Al hergestellt. Die Kalzinierung erfolgte jedoch hier bei 700 °C und nicht bei 600 °C.

2.2.3 Fe-Mg und u-Mg

Fe-Mg und u-Mg wurden ähnlich hergestellt wie Fe-Mg-Al. Auf die Verwendung von Aluminiumsalzen wurde hier jedoch verzichtet. Bei der Synthese von Fe-Mg wurden 7,828 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,405 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eingewogen. Zur Synthese von u-Mg wurden hingegen 8,133 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aber kein Eisensalz eingesetzt. Bei der Herstellung beider Materialien betrug der pH-Wert bei der Fällung 10,0.

2.3 Charakterisierung

2.3.1 Bestimmung der Massengehalte der Elemente

Der Massegehalt der Elemente wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt (inductively coupled plasma - optical emission spectrometry, ICP-OES). 10 mg Probe wurden in 8 mL Königswasser gegeben und unter Nutzung einer Mikrowelle (Multiwave PRO, Anton Paar, Österreich) chemisch aufgeschlossen. Die erhaltene Lösung wurde auf 100 mL aufgefüllt und in einem Varian 715-ES ICP Emissionsspektrometer gemessen.

2.3.2 Ermittlung der spezifischen Oberflächengröße und des Porenvolumens

Die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen der Katalysatoren wurde mit einem ASAP 2010 (Micromeritics) Porosimeter bestimmt. Die granulierten Proben (Korngröße 200-315 μm) wurden in einem Druckbereich von $1 - 10^{-2}$ bar bei 200 °C für 3 h ausgeheizt. Die Isothermen wurden mit flüssigem Stickstoff als Adsorbat bei einer Temperatur von -196 °C aufgezeichnet. Die Brunauer-Emmet-Teller-Methode (BET-Methode) wurde zur Berechnung der spezifischen Oberflächen (A_s) verwendet. Das kumulative Porenvolumen (V_P) ergab sich aus der Desorptions-Auftragung der Sorptions-Isotherme unter Nutzung der Barrett-Joyner-Halenda-Methode (BJH-Methode).

2.3.3 Temperaturprogrammierte Reduktion

Die H_2 -TPR wurde mit einem BELCAT II (MicroBEL) durchgeführt, welcher mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ausgerüstet war. 125-150 mg Probe wurden ausgeheizt (1 h bei 600 °C in 30 mL/min synthetischer Luft oder 1 h bei 400 °C in 30 mL/min Argon). Die Probe wurde abgekühlt und mit Argon gespült. Anschließend wurden der Argonstrom auf 28.5 mL/min heruntergeregelt und 1.5 mL/min Wasserstoff eingeleitet. Nachdem sich das WLD-Signal stabilisierte, begann die eigentliche Messung. Hierzu wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 °C/min erwärmt.

2.3.4 Temperaturprogrammierte Kohlendioxid-Desorption

Die TPD-Experimente wurden mit einem AutoChem II 2910 (Micromeritics ®) durchgeführt. 100 mg Probe wurden zunächst in einem U-förmigen Quarz-Reaktor in 50 mL/min Helium mit einer Heizrate von 20 °C/min von RT auf 400 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur und im Heliumstrom ausgeheizt. Die Probe kühlte dann im Heliumstrom auf 100 °C ab. Dann wurde die Probe bei 100 °C für 90 min einem Gasstrom von 1,2 % Kohlendioxid in Helium (Gesamtfluss 50 mL/min) ausgesetzt, wonach sie bei gleichbleibender Temperatur für 30 min mit 50 mL/min gespült wurde. Die Probe wurde dann für 10 min auf 70 °C heruntergekühlt. Anschließend wurde die Probe in 50 mL/min Helium mit einer Heizrate von 10 °C/min bis auf 850 °C erwärmt und wurde dann für 20 min auf diesem Wert gehalten. Die Gase, welche während des Erwärmung der Probe freigesetzt wurden, wurden in einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers Omnistar) analysiert.

2.3.5 Röntgendiffraktometrie

Pulverbeugungsdaten wurden auf einem theta/2theta Panalytical XPert-Diffraktometer unter Verwendung von automatischen Divergenzblenden und Cu K ($\alpha_{1,2}$)-Strahlung (40 kV, 40 mA; $\lambda = 0,15406$ nm, $0,154443$ nm) aufgenommen. Cu-K-beta Strahlung wurde über einen Ni-Filter entfernt. Nach Präparierung der gemahlten Probe auf einem Si-Träger wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von $0,087^\circ/\text{s}$ (für Standardmessungen) oder $0,021^\circ/\text{s}$ vermessen. Zur Auswertung wurden die erhaltenen Beugungsdaten von automatischer auf feste ($0,25^\circ$) Divergenzblende umgerechnet. Die Position und das Profil der Beugungsreflexe wurde über pseudo-Voigt-Funktionen unter Nutzung des Programmpakets HighScore Plus (Panalytical) beschrieben. Die Phasenidentifikation erfolgte anhand der pdf2-Datenbank des International Center of Diffraction Data (ICDD).

2.3.6 Kleinwinkel-Röntgenstreuung

Strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wurden mit dem SAXSess (Anton Paar) bei einer Generatorspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 50 mA durchgeführt. Die Temperatur der zur Aufnahme der Streukurve verwendeten CCD-Kamera betrug -40°C . Ein Göbel-Spiegel wandelte den divergenten, polychromatischen Röntgenstrahl ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,154$ nm) in einen kollimierten, linienförmigen Strahl um. Die Probenzelle bestand aus einem Metallkörper mit zwei Fenstern für den Röntgenstrahl und die Proben wurden zwischen zwei Streifen Scotch® Band fixiert. Streuprofile des mesoporösen Materials wurden durch die Subtraktion des Hintergrunds und des Streuungsmusters des Bandes vom Streuungsmuster der Probenmessung erhalten. Das zweidimensionale Streuungsmuster wurde mit der Software SAXS Quant (Anton Paar) in eine eindimensionale Streukurve als Funktion des Streuvektors $q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$ umgewandelt. Die Korrektur des instrumentellen Verbreiterungseffekts erfolgte ebenfalls mit der Quant Software. Dazu wurde das Längenprofil der Blende in einem separaten Experiment bestimmt. Alle SAXS-Messungen wurden bei 25°C durchgeführt.

2.3.7 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

XPS wurde mit einem ESCALAB 220iXL (ThermoFischer Scientific) mit monochromatischer $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung ($E = 1486,6$ eV) durchgeführt. Die

Elektronenbindungsenergien wurden durch Ladungsausgleich unter Nutzung einer Elektronenflutquelle erhalten. Die Bindungsenergien beziehen sich auf das Si2p_{3/2}-Signal des SiO₂ bei 103,3 eV oder auf das C 1s Level des Kohlenstoffs bei 284,8 eV (C-C- und C-H Bindungen). Für quantitative Analysen wurden die Signale mit Gauss-Lorentz-Kurven entfaltet. Die Signalfächen wurden durch den Empfindlichkeitsfaktor geteilt, welcher sich aus dem elementspezifischen Scofield-Faktor und der Transmissionsfunktion des Spektrometers ergab.

2.3.8 Rasterelektronen-Mikroskopie

Die Proben wurden in einem Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode (scanning electron microscopy, SEM; MERLIN VP Compact, Fa. Zeiss, Oberkochen) untersucht. Das SEM verfügte über einen energiedispersiven Röntgendetektor (EDX, XFlash 6/30, Fa. Bruker, Berlin). Repräsentative Bereiche der Probe wurden hinsichtlich der Elementverteilung analysiert und kartographiert, basierend auf den EDX-Daten des Programms QUANTAX ESPRIT Microanalysis (Version 2.0). Die Proben wurden auf einem SEM-Träger mit adhäsivem, leitfähigen Kohlenstoffband (Fa. PLANO, Wetzlar) platziert und mit Kohlenstoff bedampft (EM SCD 500, Fa. Leica, Bensheim). Die SEM-Bilder wurden von ausgewählten Bereichen aufgenommen.

2.3.9 Rastertransmissionselektronen-Mikroskopie

Die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (scanning transmission electron microscopy, STEM) wurde durchgeführt bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV mit einem aberrationskorrigierten JEM-ARM 200 F (Mikroskop: JEOL, Japan; Korrektur CEOS, Deutschland) unter Nutzung eines ringförmigen Hellfeld- (ABF) und eines Großwinkelringdunkelfelddetektors (high-angle annular-darkfield imaging, HAADF). Zwecks chemischer Analysen war das Mikroskop mit einem JED-2300 (JEOL) energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgestattet. Die Proben wurden trocken auf einem mit Kohlenstofffilm belegtem Kupfergitter (mesh 300) platziert und ohne weitere Vorbehandlung ins Mikroskop transferiert.

2.3.10 UV-Vis-Spektroskopie

VO_x/SBA-15 wurde wie folgt untersucht: Die Proben wurden in der Mitte eines Quarzrohres mit einem Innendurchmesser von 8 mm platziert und dort mit Quarzwolle gesichert. Einige Materialien wurden mit SBA-15 verdünnt. Die Proben wurden vor

Beginn der Messung für 2 h bei 350 °C ausgeheizt, während sie mit 100 mL/min synthetischer Luft gespült wurden. Nachdem sie auf 25 °C abgekühlt waren, wurden die beiden Enden des Rohres mit Stopfen verschlossen und die Messung wurde gestartet. Die UV-Vis-Spektren (diffuse Reflexion) wurden mit einem Ava Spec-2048 UV-Vis Spektrometer (Avantes Inc., Apeldoorn, Niederlande) im Diffuse Reflectance-Modus aufgenommen. Das Gerät war mit einem FCR-7UV400C-2ME Messkopf (Avantes Inc., Apeldoorn) ausgestattet und es wurde BaSO₄ als weißes Referenzmaterial genutzt.

UV-Vis-Spektren (diffuse Reflexion) der Eisen-Katalysatoren wurden mit einem AvaSpec-2048-Glasfaseroptik-Spektrometer (Avantes) aufgenommen. Es verfügte über eine FCR7UV-400-400-2-Me-HAT-Glasfaseroptik. Als Referenzmaterial wurde reines BaSO₄-Pulver verwendet.

2.3.11 Messungen der Elektronenspinresonanz

X-Band-EPR-Spektren wurden mit einem Bruker EMX CW-micro EPR-Spektrometer aufgenommen. Es war mit dem Hochempfindlichkeits-Resonator ER4119HS ausgestattet, der eine Stärke von ca. 6,9 mW besaß und mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz sowie einer Modulationsamplitude von 5 G arbeitete. Das EPR-Spektrometer besaß einen Temperaturregler, der über einen Flüssigstickstoff-Kryostaten sowie einen Temperatur-Controller verfügte. Die g-Werte wurden anhand der Gleichung $g h \nu = g \beta B_0$ berechnet, wobei ν für die Frequenz, β für das Bohrsche Magneton und B_0 für das Resonanzfeld steht. Als Standard für die Kalibrierung der g-Werte wurde 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl verwendet ($g = 2,0036 \pm 0,0004$). Die EPR-Spektren wurden bei 20 °C und -181 °C aufgenommen und es wurden 20 mg Probe verwendet.

2.3.12 Thermogravimetrische Analyse und kalorimetrische Messungen

Differentielle thermische Analyse (DTA) und dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) wurden auf einem STA449 F3 Jupiter (Netzsch) mit Al₂O₃ als Referenz durchgeführt. Die Proben wurden in Korundtiegeln mit einer Heizrate von 10 °C/min hochgeheizt. Als Trägergase wurden synthetische Luft oder Stickstoff verwendet.

2.4 Versuchsaufbau und Durchführung der Reaktionen

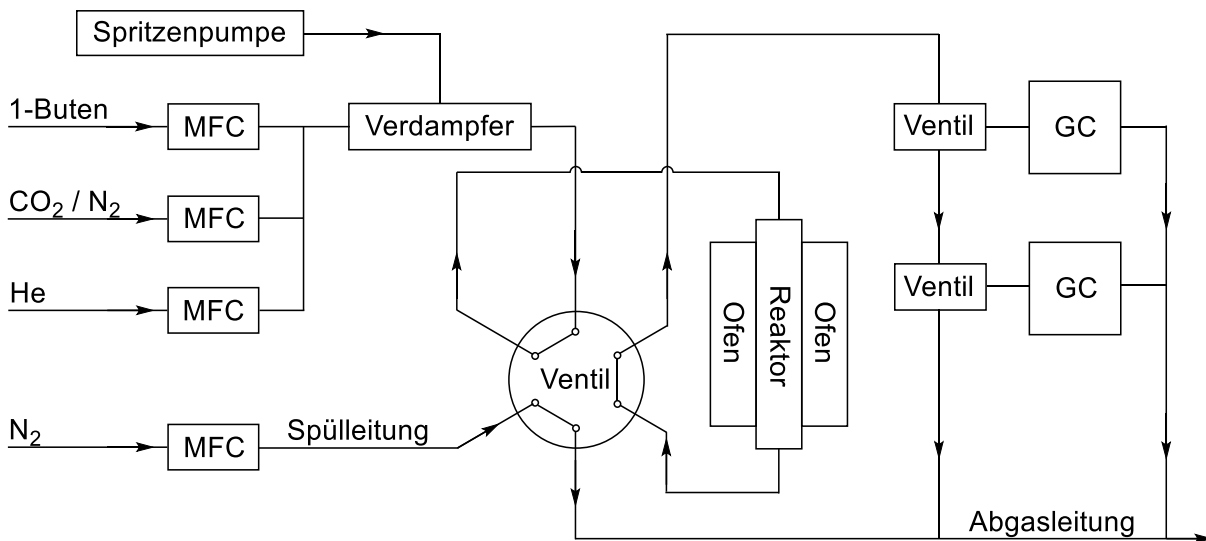


Abb. 7. Vereinfachte, schematische Darstellung der Anlage. In der abgebildeten Konfiguration (1-Buten fließt durch den Reaktor), erfolgten die Messungen der Reaktionsprodukte.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Fotos von der Anlage befinden sich im Anhang (Abb. A 1, Abb. A 2). Die Reaktion wurde wie folgt durchgeführt: In einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 6 mm wurde unterhalb der isothermen Zone Quarzwolle platziert. Oben auf diese Wolle wurden 200 bzw. 100 mg Katalysator geschüttet. Das Material war zuvor durch teilweise wiederholtes Pressen, Zerstoßen und Sieben auf eine Korngröße zwischen 200 µm bis 315 µm gebracht worden. Um die Eintragung von Staub und schwerflüchtigen Substanzen in die hinter dem Reaktor befindlichen Leitungen zu vermindern, wurde das untere Ende des Quarzrohres mit Glaswolle versehen. Im Inneren des Quarzrohres befand sich ein zweites Quarzrohr mit einem Außendurchmesser von 3 mm. Es wurde von oben eingeführt und sein zugeschmolzenes, unteres Ende reichte bis in die isotherme Zone hinein. Es enthielt ein Typ K-Thermoelement, mit dem die Reaktionstemperatur überwacht werden konnte. Der Großteil des Reaktors befand sich in einem Röhrenofen, welcher den Katalysator vor Beginn der Reaktion auf 600 °C hochheizte, während das Material mit 30 mL/min Stickstoff gespült wurde. In dieser Zeit strömte die Reaktionsmischung am Reaktor vorbei und wurde direkt analysiert, um die Referenzwerte zu ermitteln. Der Fluss des Reaktionsgemisches betrug 30 mL/min und es setzte sich in der Regel aus 10 % Helium (interner Standard), 10 % 1-Buten und 80 % Kohlendioxid oder Stickstoff zusammen. In einigen Versuchen wurde Wasser als Wasserdampf über eine Spritzenpumpe und in einen Verdampfer

hinzugegeben. Der Verdampfer war vor Beginn der Experimente, wie alle nachfolgenden Rohrleitungen und Ventile, auf 200 °C erwärmt worden. Auch bei Versuchen ohne Wasserzugabe wurden alle entsprechenden Bereiche der Anlage auf 200 °C erwärmt, um die Kondensation von Reaktionsprodukten zu verhindern. Nachdem die Referenzmessungen beendet waren und der Reaktor die Reaktionstemperatur erreicht hatte, wurde der Reaktionsgasstrom durch den Reaktor geleitet und anschließend analysiert. Nach den Reaktormessungen erfolgten erneut Referenzmessungen, um die Versuche auf etwaige Störungen zu überprüfen. Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgte mittels zweier Gaschromatographen (GCs). Alle organischen Produkte wurden mit einem GC2010 (Shimadzu) detektiert. Dieser war ausgerüstet mit einer Kapillarsäule (Select Al₂O₃) sowie einem Flammenionisationsdetektor (FID). Mit einem GC2014 (Shimadzu) wurden Helium, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid aber auch Methan gemessen. Der GC2014 war ausgerüstet mit zwei gepackten Säulen (Molsiebsäule und PoraPak Q), einem WLD, einem Methanisierer sowie einem FID.

2.5 Berechnungen

Der Umsatz (X) des 1-Butens wurde anhand der GC-Daten ermittelt. Der Mittelwert der 1-Butensignalfächen der Referenzmessungen und die Signalfäche der Reaktormessung entsprechen den Stoffmengen des 1-Butens vor bzw. nach der Reaktion. Die Signalfächen der Reaktormessungen wurden anhand der Flächen der Heliumsignale korrigiert. So wurde dem Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und Druck auf die Flächen der Signale Rechnung getragen. Der Kohlendioxid-Umsatz wurde in gleicher Weise berechnet, weswegen die betreffende Gleichung nicht gesondert aufgeführt wird.

$$X_{1\text{-Buten}} = \frac{A_{1\text{-Buten}}^{\text{Referenz}} - \left(A_{1\text{-Buten}}^{\text{Reaktor}} \cdot \frac{A_{\text{Helium}}^{\text{Referenz}}}{A_{\text{Helium}}^{\text{Reaktor}}} \right)}{A_{1\text{-Buten}}^{\text{Referenz}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Ausbeute (Y) der organischen Produkte i (i = C1 – C4) wurde ebenfalls anhand der GC-Daten berechnet. Durch Messungen von Kalibriermischungen wurde festgestellt, dass die Signalfächen von 1-Buten und Butadien bei gleicher Konzentration nahezu gleich groß waren (Unterschied < 2 %). Ferner entsprach das Verhältnis der Signalfächen verschiedener Analyten bei gleicher Konzentration in guter Näherung dem Verhältnis der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome. Aus diesen

Gründen wurde auf die Einführung weiterer Korrekturfaktoren verzichtet. Die daraus resultierenden Abweichungen werden als vernachlässigbar angesehen.

$$Y_i = \frac{A_i^{\text{Reaktor}} \cdot \frac{A_{\text{Helium}}^{\text{Referenz}}}{A_{\text{Helium}}^{\text{Reaktor}}}}{A_{1\text{-Buten}}^{\text{Referenz}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 6})$$

Die Selektivität (S) ist der Quotient der Produktausbeute und des 1-Butenumsatzes.

$$S = \frac{Y}{X} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 7})$$

Der Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxid-Strom (\dot{F}_{Analyt}) berechnete sich aus den entsprechenden, korrigierten Integralen der GC-Signale (A_{Analyt}), einem Korrekturfaktor (K_{Analyt}), welcher aus Kalibrierversuchen erhalten wurde sowie dem Gesamtstrom am Eingang des Reaktors \dot{F}_{gesamt} .

$$\dot{F}_{\text{Analyt}} = A_{\text{Analyt}} \cdot \frac{A_{\text{Helium}}^{\text{Referenz}}}{A_{\text{Helium}}^{\text{Reaktor}}} \cdot K_{\text{Analyt}} \cdot \dot{F}_{\text{gesamt}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Der Butadien-Strom ist das Produkt der Butadien-Ausbeute und des 1-Buten-Stroms.

$$\dot{F}_{\text{Butadien}} = Y_{\text{Butadien}} \cdot \dot{F}_{1\text{-Buten}} \quad (\text{Gl. 9})$$

Die Masse des Butadiens (m_{BD}), welche während der gesamten Dauer des Experimentes produziert wurde, berechnete sich wie folgt:

$$m_{\text{BD}} = \frac{m_{\text{BD,max}} \cdot \sum_{z=1}^k \text{Ausbeute}_{\text{BD,z}}}{100 \% \cdot k} \quad (\text{Gl. 10})$$

Hierbei ist $m_{\text{BD,max}}$ die theoretisch höchstmögliche Butadien-Masse und k die Anzahl der Messungen.

Die Masse der Kohlenstoffablagerungen (m_{Koks}) auf der Oberfläche der eingesetzten Katalysatormasse ($m_{\text{Kat.}}$) wurde berechnet anhand des Massenverlustes der gebrauchten Probe (x) zwischen 200 °C und 700 °C während der TGA.

$$m_{\text{Koks}} = \frac{m_{\text{Kat.}} \cdot x}{100 \% - x} \quad (\text{Gl. 11})$$

Die Kohlenstoffbilanz (KB) umfasst Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sowie organische C1- bis C4-Verbindungen. Verbindungen mit höherer Kohlenstoffzahl

wurden stets nur in vernachlässigbaren Mengen generiert. Um die Kohlenstoffbilanz zu ermitteln, mussten die Daten beider GCs verwendet werden. Dazu wurden die Signalfächen, welche der GC2014 ausgab, mit dem Faktor 0,015 multipliziert. Der Faktor ist das Verhältnis der Signalfächen des Methans in beiden GCs.

$$KB = \frac{(\sum_i A_i^{\text{Reaktor}} + (A_{\text{CO}_2}^{\text{Reaktor}} + A_{\text{CO}}^{\text{Reaktor}}) \cdot 0,015) \cdot \frac{A_{\text{Helium}}^{\text{Referenz}}}{A_{\text{Helium}}^{\text{Reaktor}}}}{A_{1\text{-Buten}}^{\text{Referenz}} + A_{\text{CO}_2}^{\text{Referenz}} \cdot 0,015} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 12})$$

Die Bilanz der *n*-C₄-Olefine (CB) berechnete sich ähnlich wie die Kohlenstoffbilanz.

$$CB = \frac{(A_{1\text{-Buten}}^{\text{Reaktor}} + A_{\text{trans-2-Buten}}^{\text{Reaktor}} + A_{\text{cis-2-Butene}}^{\text{Reaktor}} + A_{\text{Butadien}}^{\text{Reaktor}}) \cdot \frac{A_{\text{Helium}}^{\text{Referenz}}}{A_{\text{Helium}}^{\text{Reaktor}}}}{A_{1\text{-Buten}}^{\text{Referenz}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 13})$$

Der Wasserstoffverbrauch (n_{H_2}) der TPR-Proben wurde anhand von Kalibrierdaten berechnet. Die Stoffmenge des aktiven Elementes (n) ergab sich aus seinem Anteil an der Probenmasse. Anhand beider Stoffmengen konnte die mittlere Anzahl der Reduktionsschritte (RS) berechnet werden.

$$RS = \frac{2 \cdot n_{\text{H}_2}}{n} \quad (\text{Gl. 14})$$

Die mittlere Vanadium-Oberflächendichte (mVOD) wurde anhand des Vanadiumgehalts x_V und der Oberfläche A_s der Probe ermittelt. N_A ist die Avogadro-Konstante und M_V die molare Masse des Vanadiums.

$$mVOD = \frac{x_V \cdot N_A}{M_V \cdot A_s} \quad (\text{Gl. 15})$$

Die spezifische Butadien-Produktion (sBDP) wurde anhand des Stoffmengenstroms des 1-Butens \dot{n} wie folgt berechnet:

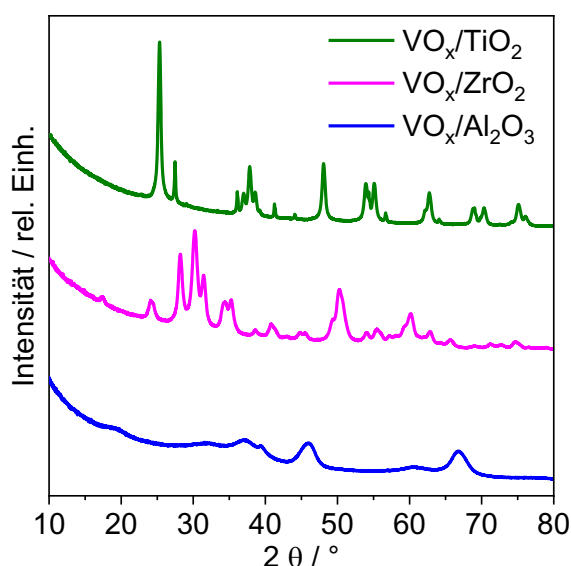
$$sBDP = \frac{\dot{n}_{1\text{-Buten}}^{\text{Eingang}} \cdot Y_{BD} \cdot M_V}{m_{\text{Kat.}} \cdot x_V} \quad (\text{Gl. 16})$$

3 Ergebnisse und Diskussion*

3.1 VO_x/SBA-15 in der Dehydrierung von 1-Buten**

3.1.1 Voruntersuchungen mit verschiedenen Trägermaterialien

Zunächst wurden verschiedene Metalloxide (TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SBA-15) mit Vanadiumoxid beladen (angestrebter Vanadiumgehalt 1,2 Ma.%) und in der Dehydrierung von 1-Buten in Gegenwart von Kohlendioxid getestet. Nur VO_x/SBA-15, welches im Folgenden als Aq1.2 bezeichnet wird, zeigte schwache Reflexe von V₂O₅ (Abb. 8, Abb. 13A). Die BET-Oberfläche der beladenen Materialien betrug zwischen 24 m²/g bis 690 m²/g (Tab. 3, Tab. 4). Wie in Abb. 9A dargestellt, erreichten die Katalysatoren zu Beginn der Versuche 1-Butenumsätze von 73 % bis 84 %. Die 1-Butenumsätze von VO_x/ZrO₂ and VO_x/TiO₂ fielen innerhalb der ersten 30 min um über 60 % ab. VO_x/Al₂O₃ setzte anfänglich 84 % des 1-Butens um, während es nach 5 h nur noch 28 % waren. Aq1.2 zeigte den langsamsten Abfall des 1-Butenumsatzes mit einem Rückgang von 85 % auf 74 % in 10 h. Dieser Katalysator lieferte relativ hohe Butadien-Ausbeuten, die innerhalb von 10 h von 32 % auf 15 % sanken (Abb. 9B).



Tab. 3. Eigenschaften verschiedener, Vanadiumoxid-beladender Katalysatoren

Katalysator	As (m ² /g)	V _p (mL/g)
TiO ₂	177	0,25
VO _x /TiO ₂	26	0,14
ZrO ₂	28	0,07
VO _x /ZrO ₂	24	0,07
Al ₂ O ₃	303	1,32
VO _x /Al ₂ O ₃	246	0,53

Abb. 8. XRD verschiedener, Vanadiumoxid-beladener Katalysatoren

* Die im Abschnitt 3 diskutierten Reaktionen sind zum besseren Leseverständnis im Anhang (Abschnitt 6.1) zusammengefasst aufgelistet.

** Die im Abschnitt 3.1 präsentierten Ergebnisse wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (K. Iffländer, R. Eckelt, H. Lund, C. Kreyenschulte, S. Bartling, A. Wotzka, N. Steinfeldt, Appl. Catal. A-Gen. **2020**, 602, 117648).

Die Butadien-Ausbeute an $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ stieg in den ersten 50 min auf den gleichen Wert wie die bei Aq1.2 (24 %), sank dann jedoch viel schneller als auf dem SiO_2 -basierten Katalysator. VO_x/TiO_2 - und VO_x/ZrO_2 erreichten anfangs Butadien-Ausbeuten von 20 % und 24 %, welche im weiteren Verlauf der Versuche auf unter 4 % fielen. Da sich SiO_2 in der Form von SBA-15 als bester Träger erwiesen hatte, wurden hiermit weitere Katalysatoren hergestellt und getestet.

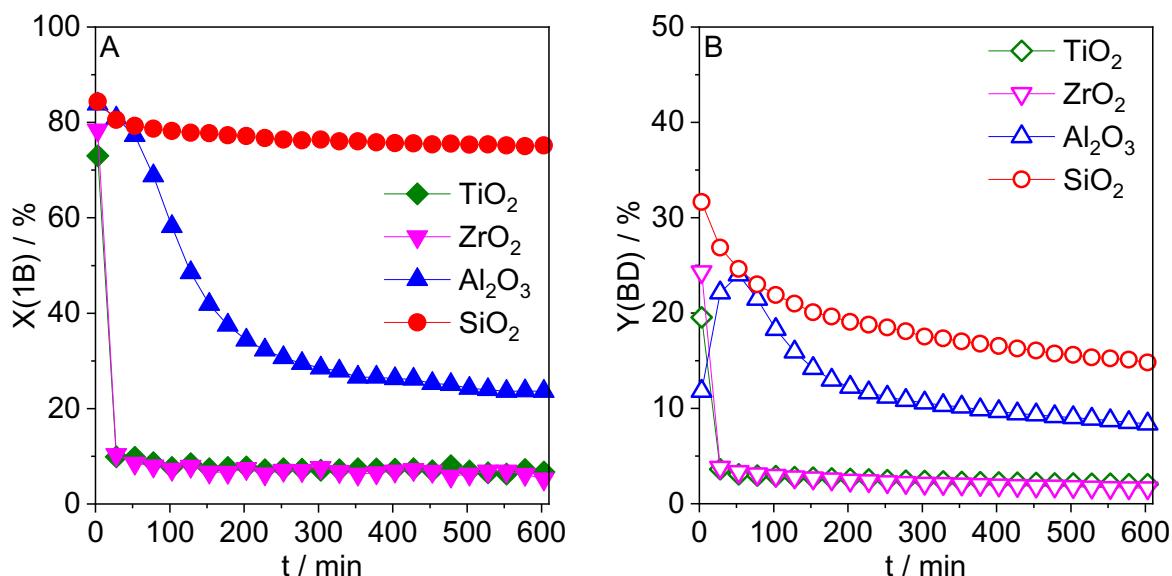


Abb. 9. A) 1-Buten-Umsatz und B) Butadien-Ausbeuten an verschiedenen VO_x -Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 200 mg Katalysator, 3 mL/min 1-Buten, 3 mL/min He, 24 mL/min CO_2 , $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,15\text{ bar}$.

3.1.2 Charakterisierung der $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$

Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen sind dargestellt in Abb. 10A, B. Alle Isothermen gehören dem Typ IV an, welcher für mesoporöse Materialien charakteristisch ist ^[79]. Die Porengrößenverteilung wird in Abb. 10C, D gezeigt. Generell wurde die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen durch einen steigenden Vanadiumgehalt verringert (Tab. 4). Daraus kann die Schlussfolgerung abgeleitet werden, dass sich im Rahmen der Katalysatorsynthesen Vanadiumspezies in den Poren des Trägermaterials ablagern konnten. SAXS-Profile der frischen Katalysatoren sind in Abb. 11 dargestellt. Das Peakmaximum der SBA-15 d_{100} -Reflexe ($2\pi/q$) lag bei $9,44 \pm 0,03\text{ nm}$ (Ausnahme Im7.5: 9,3 nm). Die mittlere Wandstärke der Kanäle, die durch Subtraktion des mit der BJH-Methode ermittelten, mittleren Porendurchmessers von der Dimension der Einheitszelle ($a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$) erhalten wurde, war bei den Proben der Im-Serie etwas höher (5 nm) als bei den Proben der

Aq-Serie (4,6 nm, reine SBA-15: 4,3 nm). In Übereinstimmung mit den N₂-Sorptionsergebnissen (geringere BET-Oberfläche und Porenvolumen) deutet dies auf eine höhere V-Beladung in den Kanälen der Im-Serie hin.

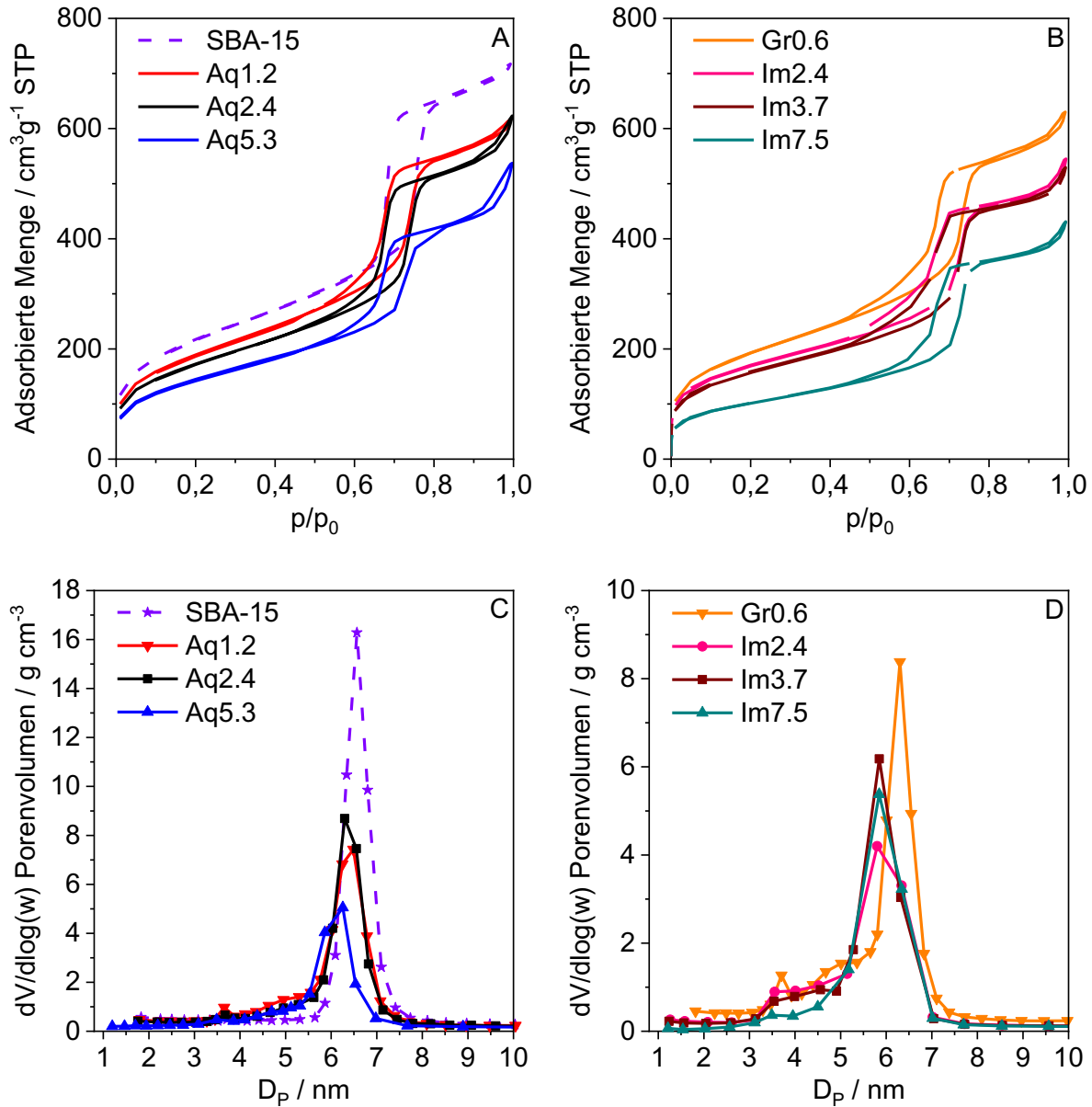


Abb. 10. A, B) Hysteresen und C, D) Porengrößenverteilung der beladenen und des unbeladenen SBA-15.

Tab. 4. Eigenschaften des SBA-15 und der Vanadiumkatalysatoren.

Katalysator	V ^{a)} (Ma.%)	A _s ^{b)} (m ² /g)	V _P ^{b)} (mL/g)	X _{mono} (%)	H ₂ ^{d)} (mmol/g)	mittlere Ox.- Zahl ^{e)}
SBA-15	-	789 ^{c)}	1,14 ^{c)}	-	-	-
Gr0.6	0,6	700	0,98	97	0,083	3,59
Im2.4	2,4	601	0,80	72	0,457	3,05
Im3.7	3,7	559	0,78	45	0,716	3,03
Im7.5	7,5	364	0,64	2	1,437	3,04
Aq1.2	1,2	690	0,98	77	0,202	3,28
Aq2.4	2,4	628	0,97	42	0,461	3,05
Aq5.3	5,3	528	0,78	0	1,066	2,95

a) Ermittelt mit ICP; b) granuliertes Material; c) Pulver; d) H₂-Verbrauch, ermittelt mit TPR; e) durchschnittliche Oxidationszahl nach der TPR (5-RS).

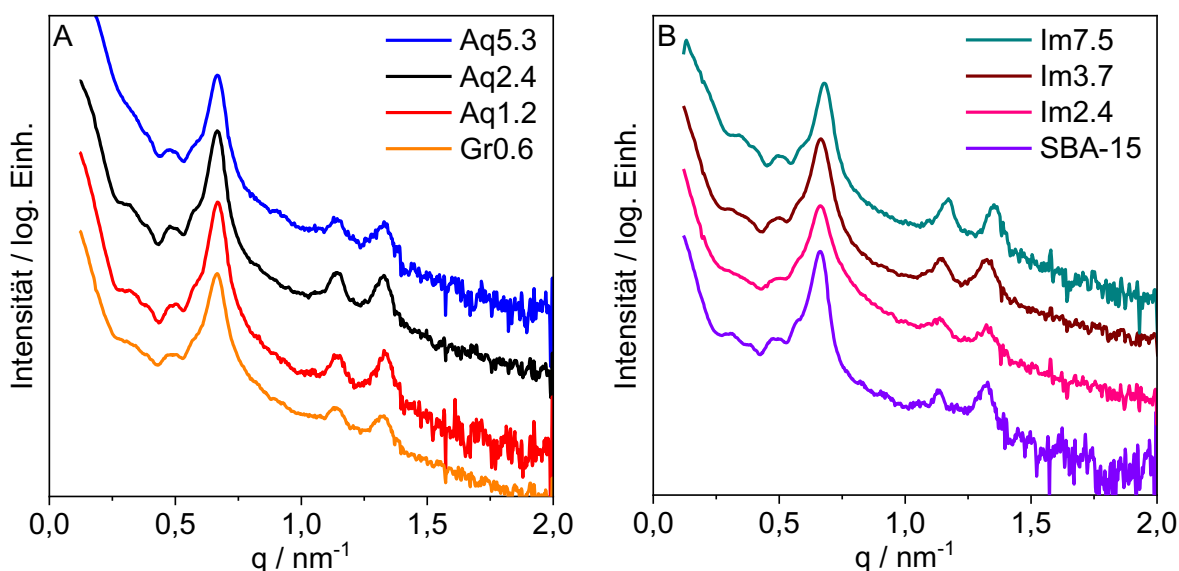


Abb. 11. SAXS aller VOx/SBA-15 und des Trägers.

Die XRD-Ergebnisse sind in Abb. 13A dargestellt. Das Beugungsbild reinen SBA-15 weist einen breiten Reflex bei $2\theta = 22^\circ$ auf, der amorphem SiO₂ zugeordnet wird ^[80] und auch bei allen anderen Proben auftritt. Die Proben Aq1.2, Aq2.4 und Aq5.3 zeigen außerdem Reflexe einer orthorhombischen V₂O₅-Phase (PDF 00-041-1426), deren Intensität mit steigendem Vanadiumgehalt zunimmt. Die Größe der V₂O₅-Kristallite wurde anhand der XRD-Daten unter Nutzung der Scherrer-Gleichung berechnet. Sie betrug 37 nm bis 52 nm.

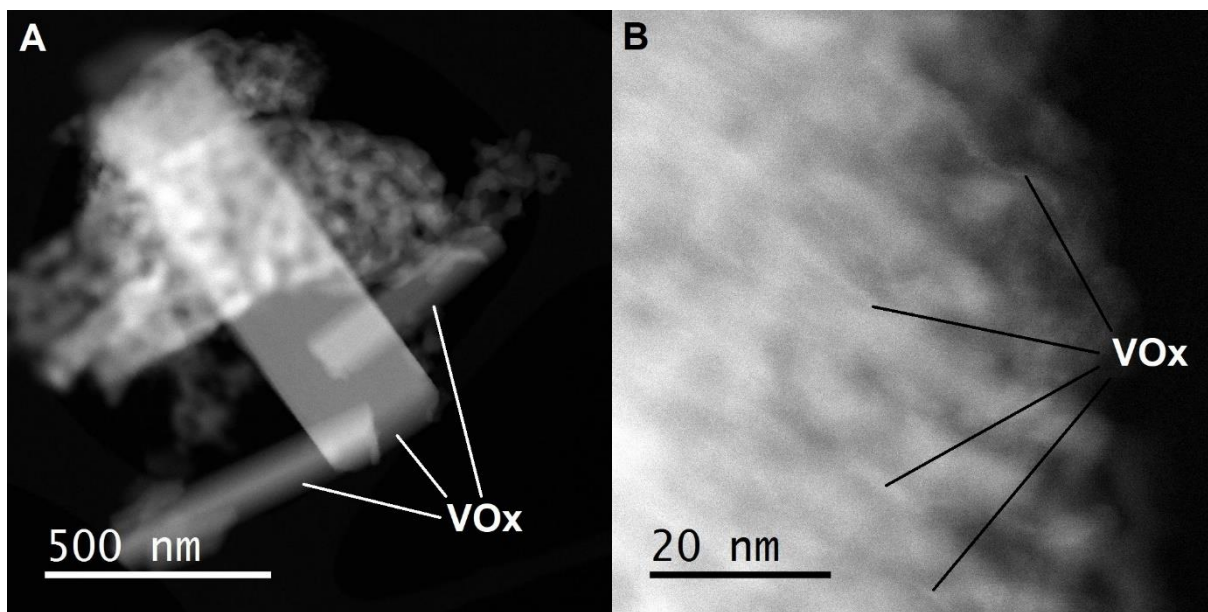


Abb. 12. STEM-Aufnahmen (HAADF) von Vanadium-Strukturen auf Aq2.4.

SBA-15-Strukturen sind auf den STEM-Aufnahmen von Aq2.4 sichtbar (Abb. 12). Die Bilder zeigen außerdem kristalline VO_x -Partikel außerhalb der SiO_2 -Kanäle des SBA-15 (Abb. 12A) sowie nicht-kristalline polymere Vanadiumoxidstrukturen auf der Oberfläche des Trägermaterials (Abb. 12B). Die Katalysatoren, welche mit Vanadium(V)-Triisopropoxid imprägniert wurden, weisen breite Reflexe bei 26.1° und 50.5° auf, deren Intensität mit steigendem Vanadiumgehalt zunimmt. Sie konnten keiner Phase zugeordnet werden. Die Probe Gr0.6 besitzt neben dem Reflex des amorphen SiO_2 keine weiteren Reflexe auf.

UV-Vis-Spektren der trockenen Katalysatoren sind in Abb. 13B dargestellt. Die Banden zwischen 250 nm bis 300 nm wurden den Ladungstransfer-Übergängen der tetraedrisch koordinierten VO_x -Monomere zugeordnet^[81]. Die Absorption um 350 nm wird durch kettenartig verknüpfte VO_x -Tetraeder verursacht^[81]. V_2O_5 absorbiert Wellenlängen jenseits von 400 nm^[81]. Gr0.6 und die Katalysatoren der Im-Serie zeigen unabhängig von ihrem Vanadiumgehalt ein Absorptionsmaximum unter 300 nm. Gr0.6 und Im7.5 absorbieren relativ schwach oberhalb vom 400 nm. Bei den Katalysatoren der Aq-Serie verschiebt sich das Absorptionsmaximum mit steigendem Vanadiumgehalt von 254 nm (Aq1.2) über 300 nm (Aq2.4) auf ca. 320 nm (Aq5.3). Dies deutet auf höhere Anteile von V_2O_5 bei Aq2.4 und Aq5.3 hin. Der Anteil monomerer VO_x -Zentren (X_{mono}) wurde nach der Methode von Gao *et al.*^[82] berechnet und in Tab. 4 angegeben. Gr0.6 weist einen sehr hohen Anteil an monomeren Zentren auf. Der Anteil dieser Zentren sinkt mit steigendem Vanadiumgehalt bei der Im-Serie.

Für die Aq1.2 und Aq2.4 wurden die Werte ebenfalls berechnet, sind allerdings aufgrund des kristallinen V_2O_5 in den Proben relativ ungenau^[83].

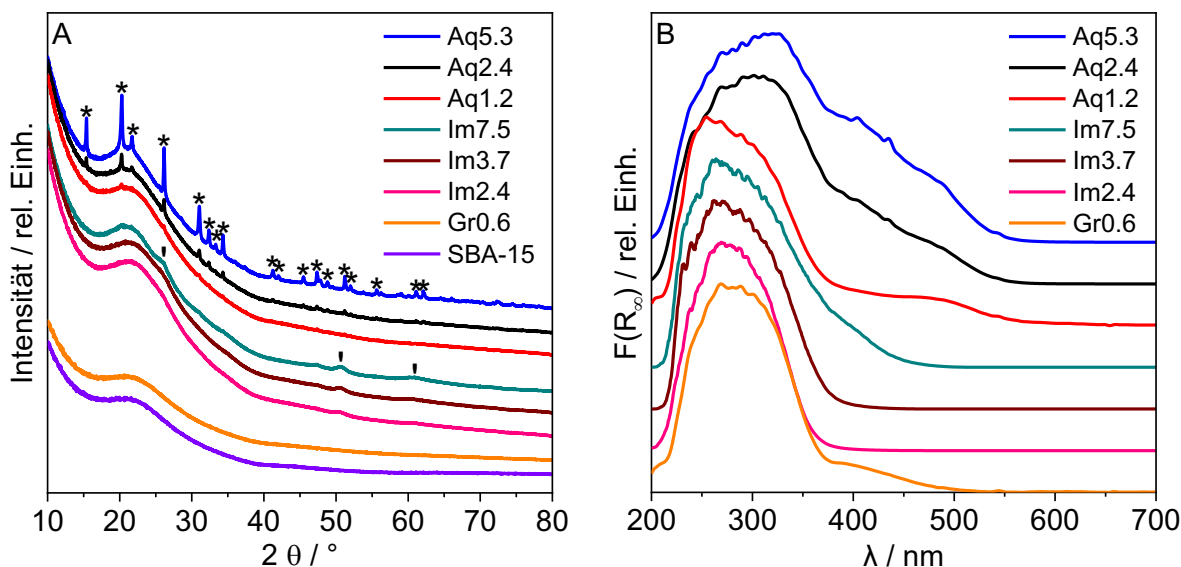


Abb. 13. A) Beugungsbild und B) normierte UV-Vis-Spektren von VO_x/SiO_2 . Zuordnung der Reflexe: * V_2O_5 , ' unbekannte Vanadiumphase.

Die TPR-Profile der Vanadiumkatalysatoren sind in Abb. 14 dargestellt. Ihre Form wird von den verschiedenen Vanadiumspezies beeinflusst, während ihre Intensität und die Position des Maximums vom Vanadiumgehalt bestimmt werden. Die TPR-Profile von Gr0.6 und der Im-Serie weisen annähernd symmetrische Reduktionssignale auf, deren Intensitäten mit steigendem Vanadiumgehalt zunehmen (Abb. 14A). Das Maximum von Gr0.6 zeigt sich bei 545 °C, das von Im2.4 bei 578 °C, das von Im3.7 bei 585 °C und das von Im7.5 bei 600 °C. Diese Temperaturverschiebung kann durch den steigenden Polymerisationsgrad der Vanadiumspezies^{[84] [85]} und/oder durch eine Verlangsamung der Reduktion bei höheren VO_x -Mengen in der Messzelle^[85] verursacht werden.

Die TPR-Profile der Aq-Serie zeigen entweder zwei Maxima oder ein breites Signal mit einer Schulter. Aq1.2 weist Maxima bei 564 °C und 631 °C auf, während die Maxima von Aq2.4 bei 571 °C und 666 °C liegen (Abb. 14B). Das TPR-Profil von Aq5.3 besitzt ein Maximum bei 645 °C und eine Schulter bei ca. 580 °C. Die ersten Maxima von Aq1.2 und Aq2.4 sowie die Schulter von Aq5.3 liegen im selben Temperaturbereich wie die Maxima der Im-Serie. Daher werden diese Signale der Reduktion isolierter und polymerer VO_x -Spezies zugeordnet. Die Maxima bei Temperaturen über 630 °C beschreiben vermutlich die Reduktion von stärker dreidimensional ausgeprägten VO_x -

Spezies bzw. V_2O_5 -Kristalliten ^[44], welche im XRD identifiziert wurden. Zu Vergleichszwecken wurde eine TPR-Messung mit reinem V_2O_5 durchgeführt, dessen Reduktion erst bei ca. 600 °C beginnt. Das TPR-Profil weist vier Maxima auf. In der Literatur wird diskutiert, dass die Reduktion des V_2O_5 zu V_2O_3 in vier Schritten über V_6O_{13} und zu VO_2 verläuft ^[86]. Die Unterschiede zwischen den TPR-Profilen der Aq-Serie und dem des reinen V_2O_5 zeigen, dass V_2O_5 -Nanopartikel einfacher zu reduzieren sind als große, ungeträgerte Kristalle. Der Wasserstoffverbrauch der Katalysatoren ist aufgelistet in Tab. 4. Für die meisten Katalysatoren entspricht die verbrauchte Menge der Reduktion von V(V) zu V(III). Die Abweichung bei Gr0.6 mag auf den geringen Vanadiumgehalt des Materials zurückzuführen sein.

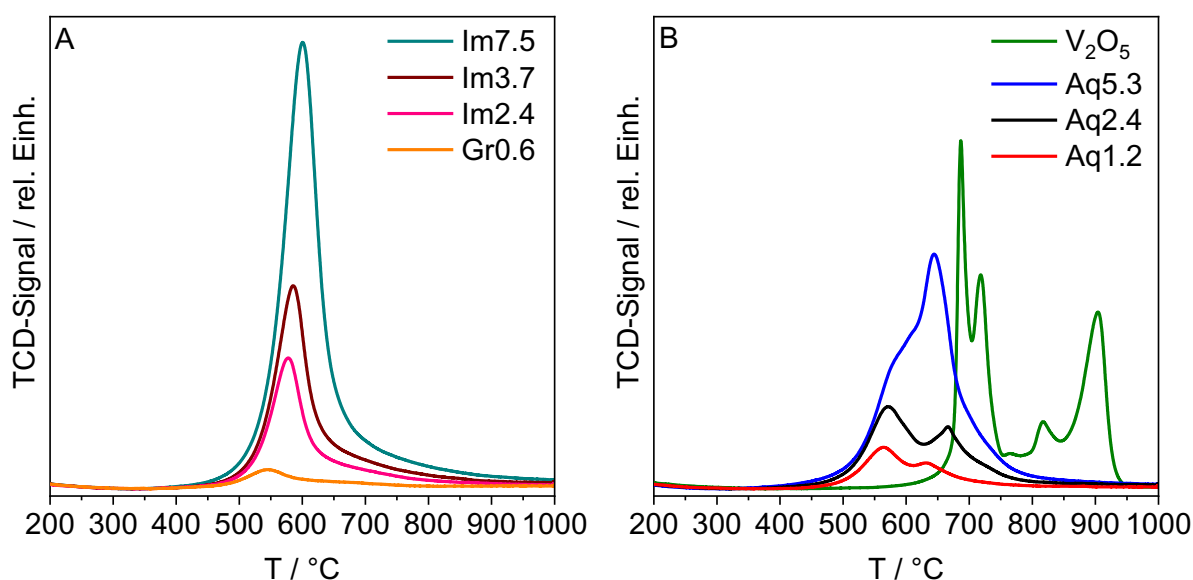


Abb. 14. TPR-Profil von A) Gr0.6, Im2.4, Im3.7, Im7.5 sowie B) Aq1.2, Aq2.4, Aq5.3 und V_2O_5 . Die Profile aller $VO_x/SBA-15$ wurde auf die Probenmasse normalisiert.

3.1.3 Einsatz der $VO_x/SBA-15$ in der Dehydrierung von 1-Buten

Das Katalysatorverhalten verschiedener $VO_x/SBA-15$ ist in Abb. 15 dargestellt. Die Materialien der Aq-Serie unterschieden sich hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften nur geringfügig voneinander. Der 1-Buten-Umsatz sank innerhalb von 10 h von ca. 85 % auf 75 %, während sich die Butadien-Selektivität von etwa 37 % auf ungefähr 21 % verringerte (Abb. 15A). Eine maximale Butadien-Ausbeute von 32 % konnte zu Beginn der Reaktion erzielt werden (Abb. 15C). Die Stabilität der Katalysatoren wurde durch eine Erhöhung des Vanadiumgehalts von 1,2 Ma.% auf 2,4 Ma.% leicht verbessert. Eine weitere Erhöhung beeinflusste die Stabilität nicht.

Gr0.6 zeigte trotz des geringeren Vanadiumgehalts ein ähnliches Katalysatorverhalten wie die Materialien der Aq-Serie (Abb. 15B, D). Auch hier verringerten sich 1-Buten-Umsatz und Butadien-Ausbeute kontinuierlich mit fortschreitender Reaktionszeit. Bei den Katalysatoren der Im-Serie stiegen die anfänglichen 1-Buten-Umsätze mit steigendem Vanadiumgehalt (Abb. 15B). Die Butadien-Selektivität und -Ausbeute erreichten ihr Maximum zwischen 28 min und 53 min bevor sie kontinuierlich fielen (Abb. 15B, D). Mit Im7.5 konnten eine maximale Butadien-Ausbeute 39 % und eine maximale Butadien-Selektivität von 46 % erzielt werden. Dieser Katalysator deaktivierte von allen getesteten $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ am schnellsten.

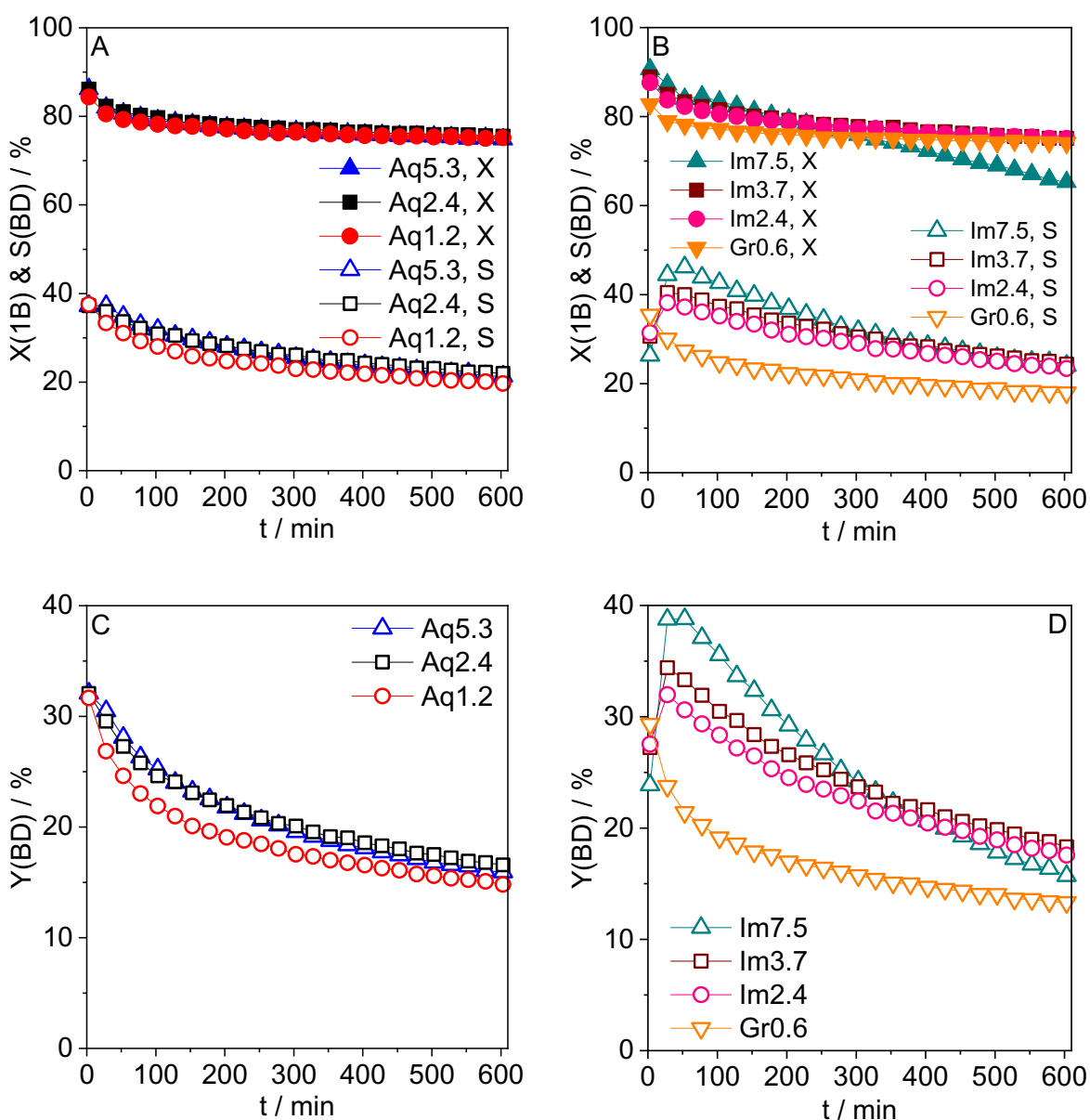


Abb. 15. 1-Buten-Umsatz, Butadien-Selektivitäten (A, B) und Butadien-Ausbeuten (C, D) verschiedener $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 9.

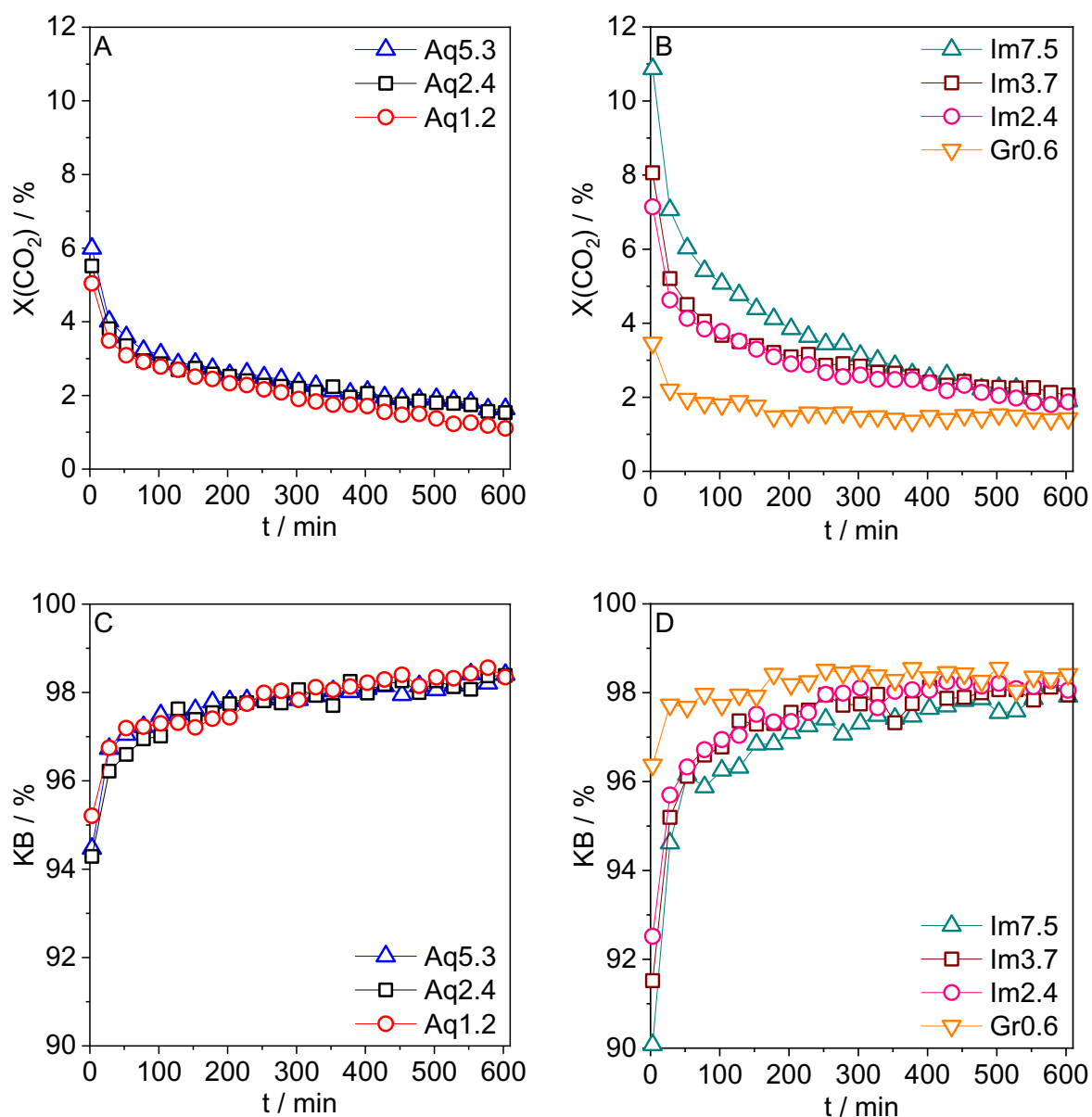


Abb. 16. A, B) CO_2 -Umsätze und C, D) Kohlenstoffbilanzen aller $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 9.

Zu Beginn der Versuche waren die Kohlendioxid-Umsätze stets am höchsten und nahmen dann stetig ab (Abb. 16A, B). Gr0.6 wies mit unter 4 % die geringsten Kohlendioxid-Umsätze auf. Dann folgen die Katalysatoren der Aq-Serie. Die Im-Katalysatoren zeigen die höchsten Kohlendioxid-Umsätze. Hier stiegen die anfänglichen Werte mit dem Vanadiumgehalt der Materialien. Im7.5 erreicht mit etwa 11 % den größten Kohlendioxid-Umsatz. Die Kohlenstoffbilanzen entwickelten sich umgekehrt zu den Kohlendioxid-Umsätzen. So waren die Bilanzen am Anfang der Experimente am geringsten und stiegen dann kontinuierlich an (Abb. 16C, D). Gr0.6 wies die höchste Bilanz auf, während die Bilanz von Im7.5 stets am geringsten war und nach 3 min nur 90 % betrug (Abb. 16D).

Die zeitliche Entwicklung der *trans*- *cis*-, und *iso*-Buten-Ausbeuten sind für Im7.5 in Abb. 17A dargestellt (für Aq2.4 siehe Abb. 20A). Zu Beginn der Reaktion war die Menge der 2-Butenen deutlich geringer als die Menge des Butadiens. Im späteren Verlauf der Experimente kehrte sich dies um, sodass die Isomerisierung zur Hauptreaktion wurde und die Dehydrierung zur Nebenreaktion. Die Isomerisierung stellte auch auf unbeladenem SBA-15 die Hauptreaktion dar (Abb. 17B). *iso*-Buten wurde an jedem gezeigten Material nur in geringen Ausbeuten (< 2 %) erhalten.

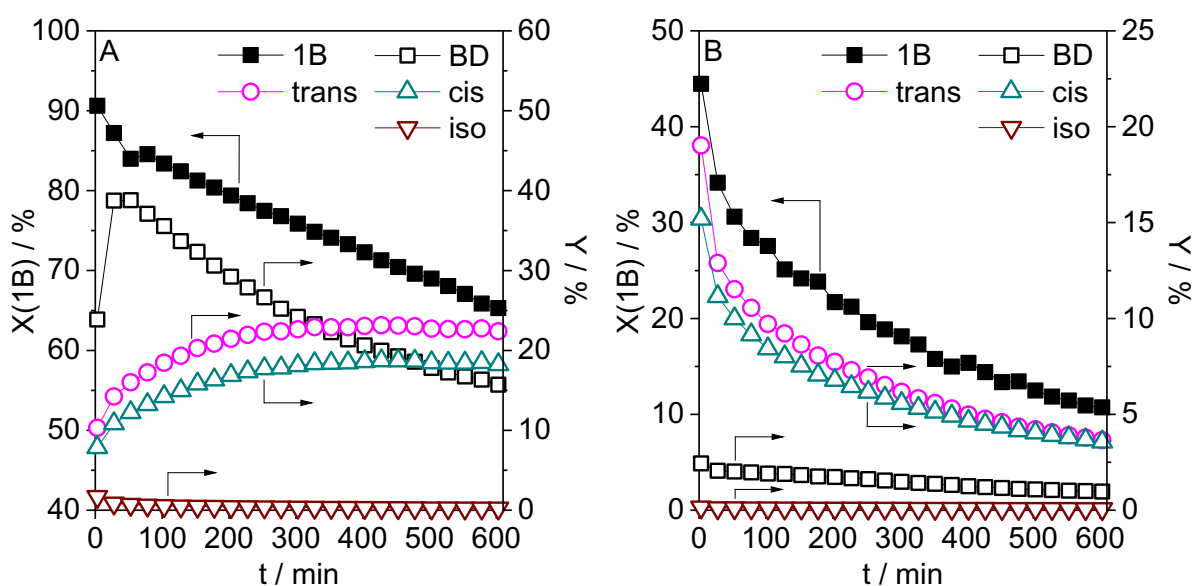


Abb. 17. 1-Buten-Umsatz und Ausbeuten von Butadien, *trans*-, *cis*- und *iso*-Buten unter Einsatz von A) Im7.5 und B) SBA-15. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 9.

In Abb. 18 werden die auf Aq2.4 und Im7.5 gebildeten Kohlenmonoxid-, Wasserstoff- und Butadien-Mengen dargestellt. Die Bildung der erstgenannten Gase war zu Beginn der Reaktion am stärksten. Gerade auf Im7.5, der anfangs viel mehr Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugte, wird dies deutlich. Auf beiden Katalysatoren wurde mehr Kohlenmonoxid als Wasserstoff gebildet. Im Verlauf des Versuches sanken sowohl die Kohlenmonoxid- als auch die Wasserstoffmenge, sodass die Summe beider Mengen etwa der Menge des gebildeten Butadiens entsprach.

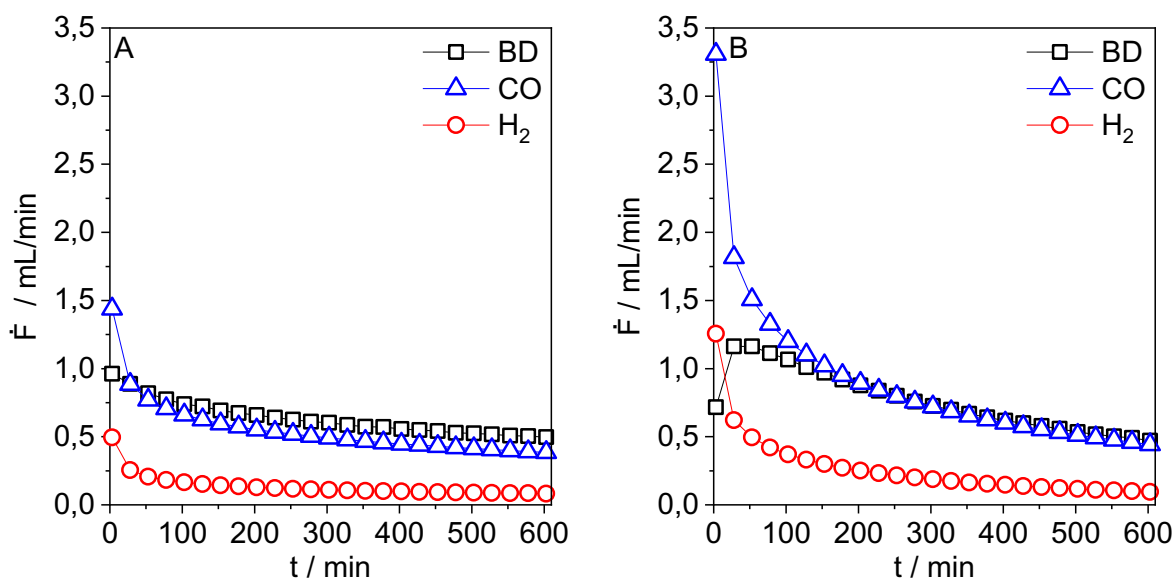


Abb. 18. Butadien-, Wasserstoff- und Kohlendioxid-Entwicklung von A) Aq2.4 und B) Im7.5. Reaktionsbedingungen: 200 mg Katalysator. 3 mL/min 1-Buten, 3 mL/min He, 24 mL/min CO₂, $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1,15\text{ bar}$.

3.1.4 Einfluss ausgewählter Parameter auf das Reaktionsverhalten von VO_x/SBA-15

Mit dem Katalysator Aq2.4 wurden weitere Tests durchgeführt, um die Auswirkungen der Gaszusammensetzung, Reaktortemperatur und Vorreduktion auf das Katalysatorverhalten zu untersuchen (Abb. 19). Als Kohlendioxid durch Stickstoff ersetzt wurde, führte dies zu einer Erhöhung des 1-Buten-Umsatzes und zu einer signifikanten Verringerung der Butadien-Ausbeute (Abb. 19A). Um die Wirkung von Kohlendioxid in der Reaktion noch genauer zu studieren, wurden weitere Reaktionsprodukte und -Parameter in Kohlendioxid- und Stickstoff-Atmosphäre miteinander verglichen. Die Ausbeuten von *iso*-Buten in Stickstoff-Atmosphäre waren deutlich höher als in Kohlendioxid-Atmosphäre (Abb. 20A, B). Die Mengen des gebildeten Propens, Ethens und Methans waren in Abwesenheit von Kohlendioxid ebenfalls signifikant erhöht (Abb. 20C, D).

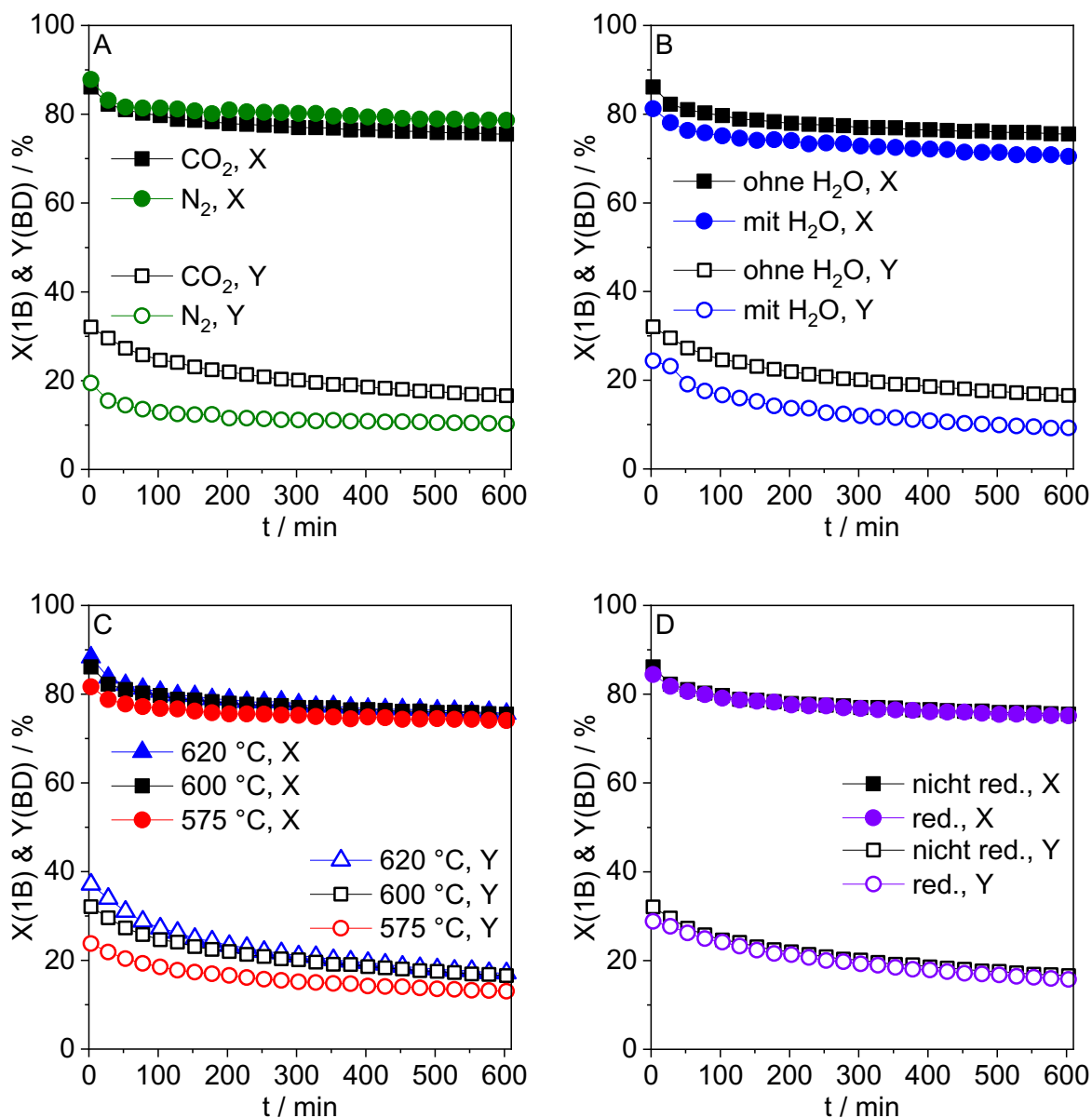


Abb. 19. Vergleich des 1-Buten-Umsatzes und der Butadien-Ausbeute an Aq2.4 unter den Bedingungen aus Abb. 9 und veränderten Reaktionsbedingungen. Geänderte Parameter: A) Verwendung von 24 mL/min N₂ statt CO₂, B) Einspeisung von 3 mL/min H₂O und Regelung des CO₂-Stroms auf 21 mL/min, C) unterschiedliche Reaktortemperaturen, D) Vorbehandlung des Katalysators mit 6 mL/min H₂ in 30 mL/min N₂ bei 600 °C für 90 min.

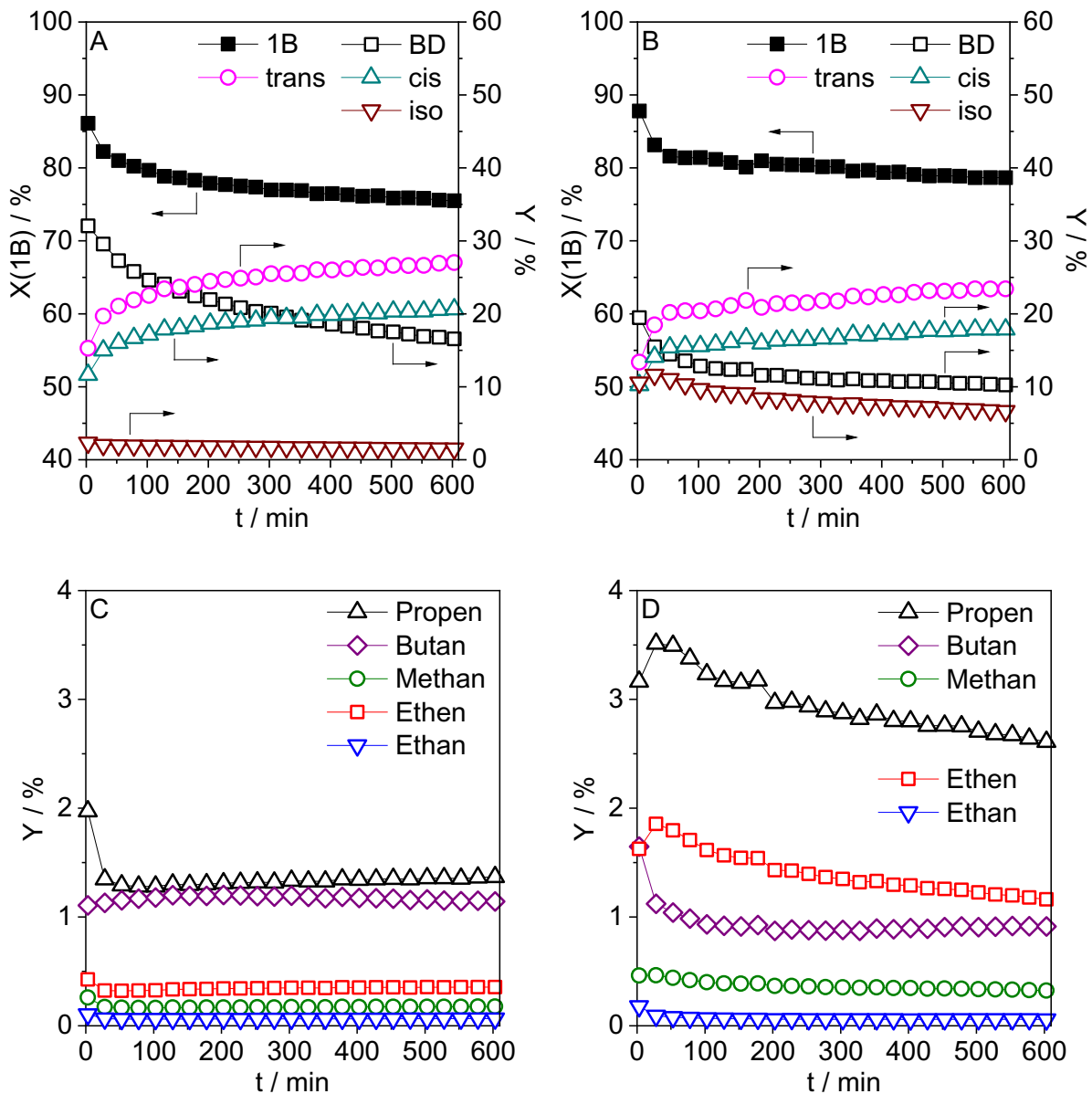


Abb. 20. Vergleich der Ausbeuten verschiedener organischer Produkte gebildet an Aq2.4 in CO₂- und N₂-Atmosphäre. Reaktionsbedingungen: A, C) siehe Abb. 9; B, D) es wurden 24 mL/min N₂ statt CO₂ verwendet.

Die Menge des produzierten Wasserstoffes betrug in Stickstoff-Atmosphäre das Drei- bis Vierfache der Menge Wasserstoff, die in Kohlendioxid-Atmosphäre gebildet wurde (Abb. 21). Gleichzeitig wurden in Abwesenheit von Kohlendioxid lediglich Spuren von Kohlenmonoxid im Produktstrom detektiert (Abb. 21B). Diese waren zu Beginn des Versuchs am größten, nahmen aber im Verlauf der Reaktion ab. Ein direkter Vergleich der Kohlenstoffbilanzen in Kohlendioxid- und Stickstoff-Atmosphäre ist nicht sinnvoll, da in der erstgenannten Umgebung die große Menge Kohlendioxid Teil der Bilanz ist, während dies in der letztgenannten Umgebung anders ist.

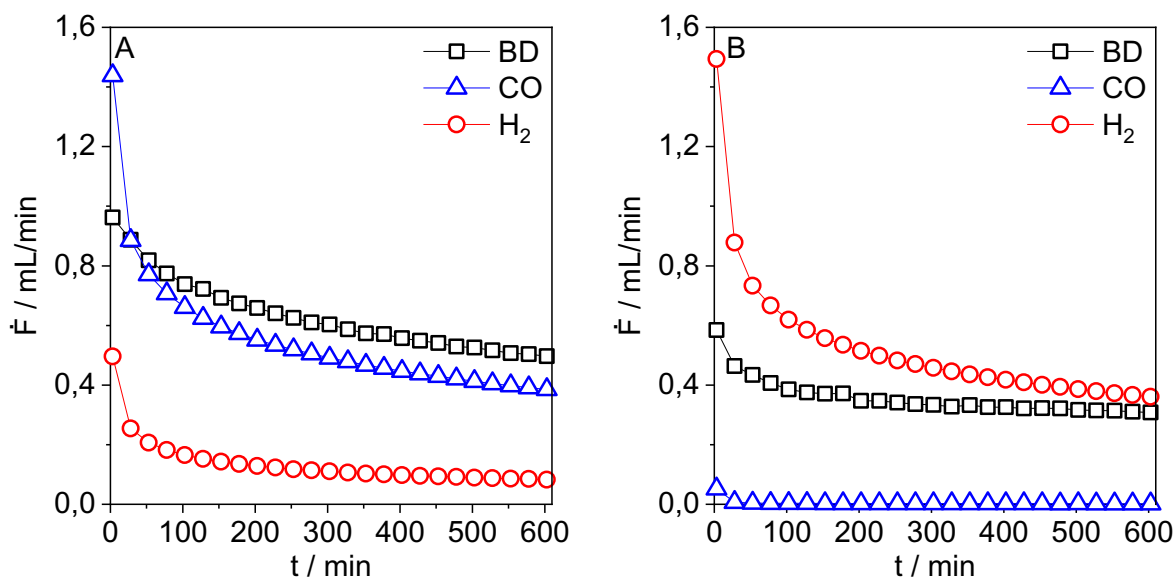


Abb. 21. Erzeugte Mengen Butadien, H₂ und CO gebildet an Aq2.4 in A) CO₂-Atmosphäre, B) N₂-Atmosphäre. Reaktionsbedingungen: A) siehe Abb. 9Abb. 15, B) es wurden 24 mL/min N₂ statt CO₂ verwendet.

Nachdem die Auswirkungen des Austausches von Kohlendioxid mit Stickstoff eingehend dargestellt wurden, wurde nun getestet, welchen Effekt die Zugabe von Wasserdampf zur Kohlendioxid-1-Buten-Mischung auf die Reaktion ausübt. Wie in Abb. 19B zu sehen, führte dies zu einer Verringerung des 1-Buten-Umsatzes und der Butadien-Ausbeute. Die Deaktivierung des Katalysators in Anwesenheit von Wasser erfolgte mit ähnlicher Geschwindigkeit wie ohne Wasserzugabe. Die Menge des produzierten Kohlenmonoxids war bei einem erhöhten Wassergehalt in der Reaktionsatmosphäre deutlich verringert, während sich die Wasserstoffproduktion leicht erhöhte (Abb. 22A). Gleichzeitig förderte zusätzliches Wasser die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten (Abb. 22B).

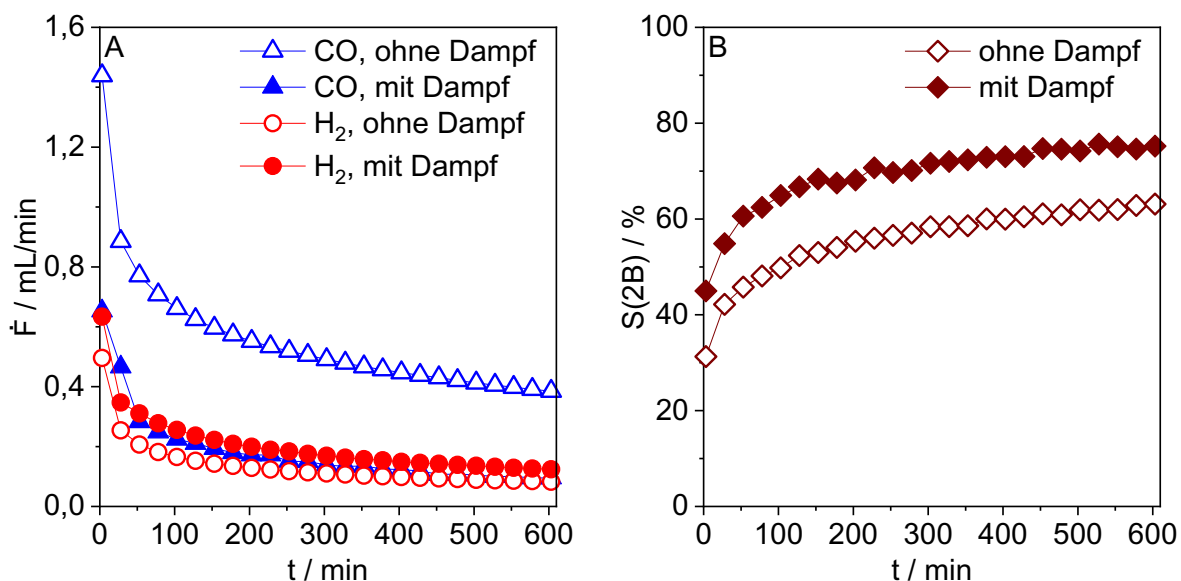


Abb. 22. A) Vergleich der produzierten H₂- und CO-Mengen sowie B) Vergleich der 2-Butenselektivitäten an Aq2.4. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 9 bzw. Abb. 19B.

Die Verringerung der Reaktortemperatur bewirkte eine generelle Senkung des 1-Buten-Umsatzes und der Butadien-Ausbeute, während eine Erhöhung den gegenteiligen Effekt bewirkt (Abb. 19C). Eine reduktive Vorbehandlung mit Wasserstoff schien keinen signifikanten Effekt auf das Katalysatorverhalten von Aq2.4 auszuüben (Abb. 19D). Um die Auswirkung einer Vorreduktion studieren zu können, wurde Im7.5 in gleicher Weise mit Wasserstoff behandelt und anschließend in der Dehydrierung eingesetzt (Abb. 23).

Der 1-Buten-Umsatz war zu Beginn der Reaktion unter Verwendung des vorreduzierten Im7.5 um 3 % geringer als in Gegenwart des nicht-vorbehandelten Im7.5 (Abb. 23A). Durch die Vorreduktion konnte jedoch eine Erhöhung der anfänglichen Butadien-Ausbeute um 11 % erreicht werden. Sowohl der vorreduzierte als auch der nicht-vorreduzierte Katalysator erreichten ihre maximale Butadien-Ausbeute innerhalb der ersten 53 min. Zwischen 53 min und 350 min war die Butadien-Ausbeute geringfügig höher beim nicht-vorbehandelten als beim vorbehandelten Im7.5. Gegen Ende des Versuches kehrte sich dies jedoch um. Durch die Vorreduktion wurden eine Verbesserung der anfänglichen Kohlenstoffbilanz um 4 % erzielt (Abb. 23B). Gleichzeitig wurden dadurch deutlich weniger organische Cracking-Produkte erzeugt als an dem nicht-vorreduzierten Katalysator (Abb. 23C, D). Dies gilt vor allem für die Ausbeuten von Propan und Methan.

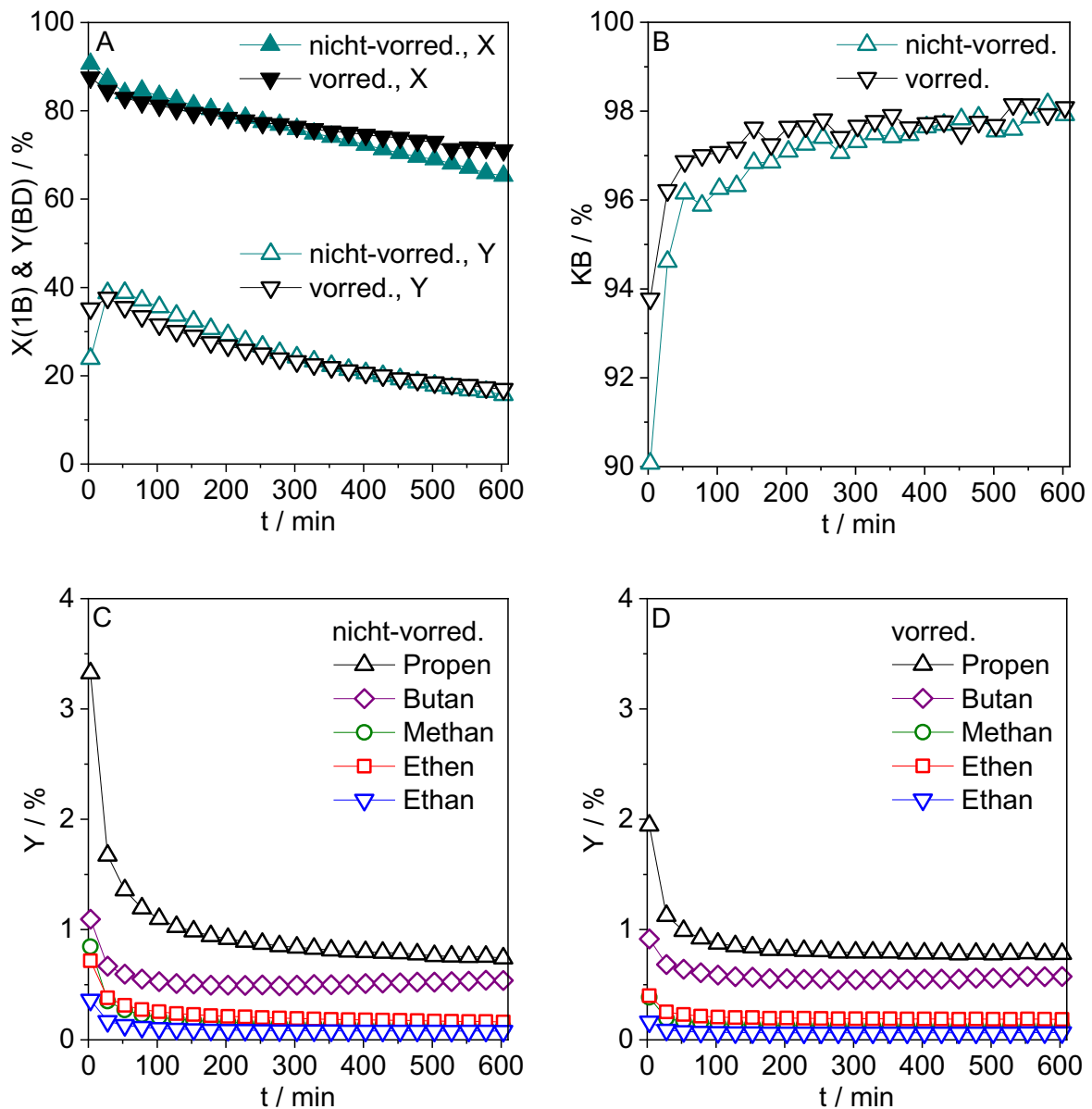


Abb. 23. Vergleich der A) 1-Buten-Umsätze und Butadien-Ausbeuten B) Kohlenstoffbilanzen, C, D) Ausbeuten organischer Cracking-Produkte und der des Butans an nicht-vorreduziertem und vorreduziertem Im7.5. Zur Durchführung der Vorreduktion siehe Abb. 19C. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 9.

Ferner erzeugte der vorreduzierte Katalysator zu Beginn der Reaktion deutlich weniger Wasserstoff und Kohlenmonoxid als das nicht-vorreduzierte Material (Abb. 24A). Im Einklang mit den vorherigen Ergebnissen deutet dies darauf hin, dass die Vorbehandlung mit Wasserstoff die anfangs starke Zersetzung organischer Produkte auf der Katalysatoroberfläche verminderte. Nach ungefähr 2 h glichen sich allerdings die Mengen der unter den unterschiedlichen Bedingungen gebildeten Gase einander an. Der Kohlendioxid-Umsatz verringerte sich ebenfalls durch die Vorreduktion (Abb. 24B).

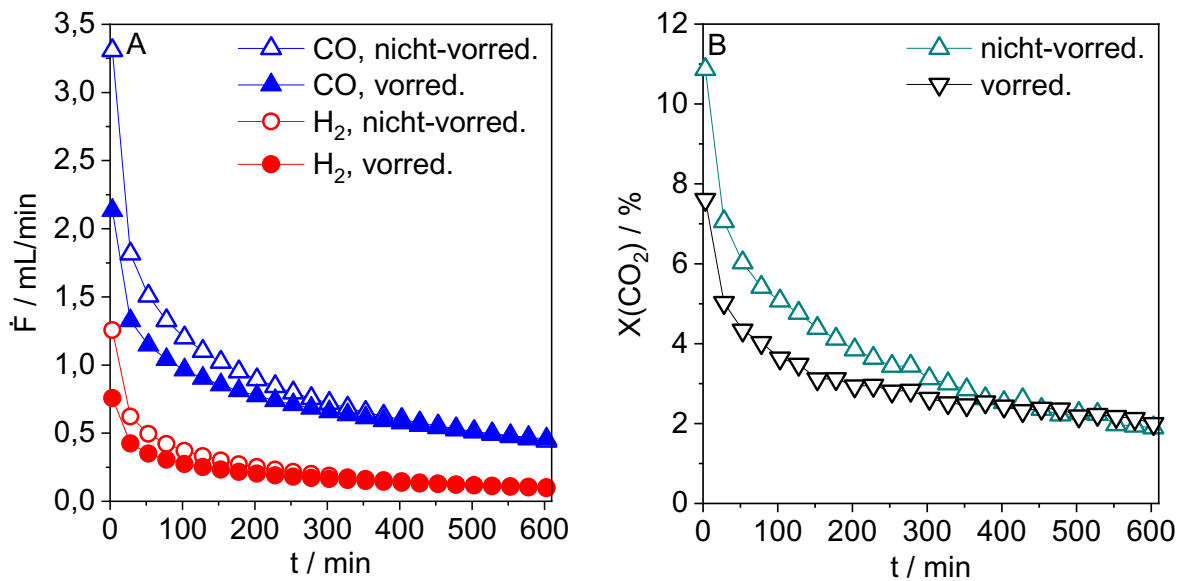


Abb. 24. Vergleich der A) erzeugten CO- und H₂-Mengen sowie B) CO₂-Umsätze an nicht-vorreduziertem und vorreduziertem Im7.5. Zur Durchführung der Vorreduktion siehe Abb. 19C. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 9.

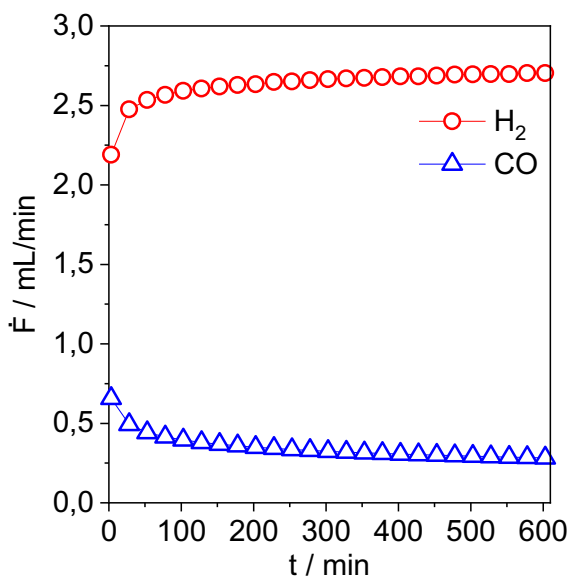


Abb. 25. Detektierte H₂- und CO-Mengen während des RWGS-Experimentes mit Aq2.4. Reaktionsbedingungen: 200 mg Katalysator, 3 mL/min He, 24 mL/min CO₂, $T = 600^\circ\text{C}$, $p = 1,15$ bar.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der ebenfalls untersucht wurde, war die Rückreaktion der Kohlenmonoxid-Konvertierung (reverse water-gas shift reaction, RWGS). Um das Ausmaß abzuschätzen, indem diese Reaktion stattfindet, wurden Kohlendioxid und Wasserstoff bei 600 °C über Aq2.4 geleitet. Wie in Abb. 25 zu sehen ist, wurde ein geringer Teil des Wasserstoffes umgesetzt und Kohlenmonoxid gebildet.

3.1.5 Deaktivierung und Koksbildung an VO_x/SBA-15

Nach den Tests der verschiedenen Katalysatoren in der Dehydrierungsreaktion wurden die Materialien erneut analysiert.

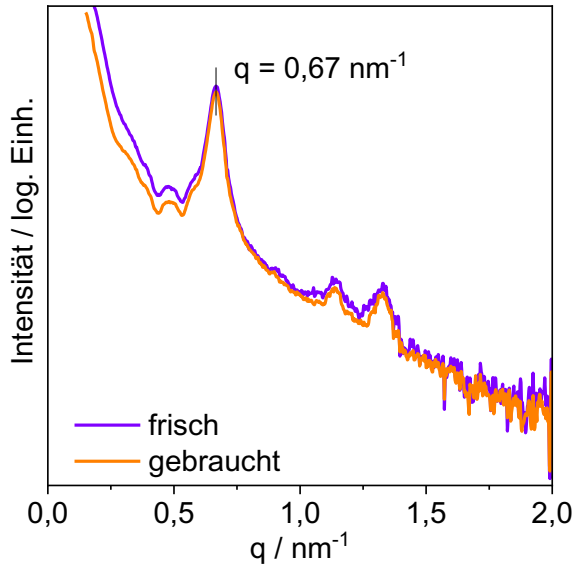


Abb. 26. Röntgenstreuung an frischem und gebrauchtem Aq5.3.

Die Struktur des Trägermaterials wurde nicht verändert, wie der Vergleich der Streuungsmuster vom frischen und gebrauchten Aq5.3 zeigte (Abb. 26). Auch auf den STEM-Aufnahmen von Aq2.4 ist die SBA-15-Struktur noch deutlich zu erkennen (Abb. A 3). Das V_2O_5 , welches in frischem Aq5.3 identifiziert wurde, wandelte sich während der Dehydrierungsreaktion zu rhomboedrischem V_2O_3 um (PDF 00-034-0187, Abb. 27A).

Gebrauchtes Im7.5 zeigte keine bekannten Reflexe von V_2O_3 (Abb. 27B). Allerdings verschwinden hier die schwachen Reflexe bei 26.1° und 50.6° durch die Reaktion und es erscheint ein breiter Reflex bei 43.2° .

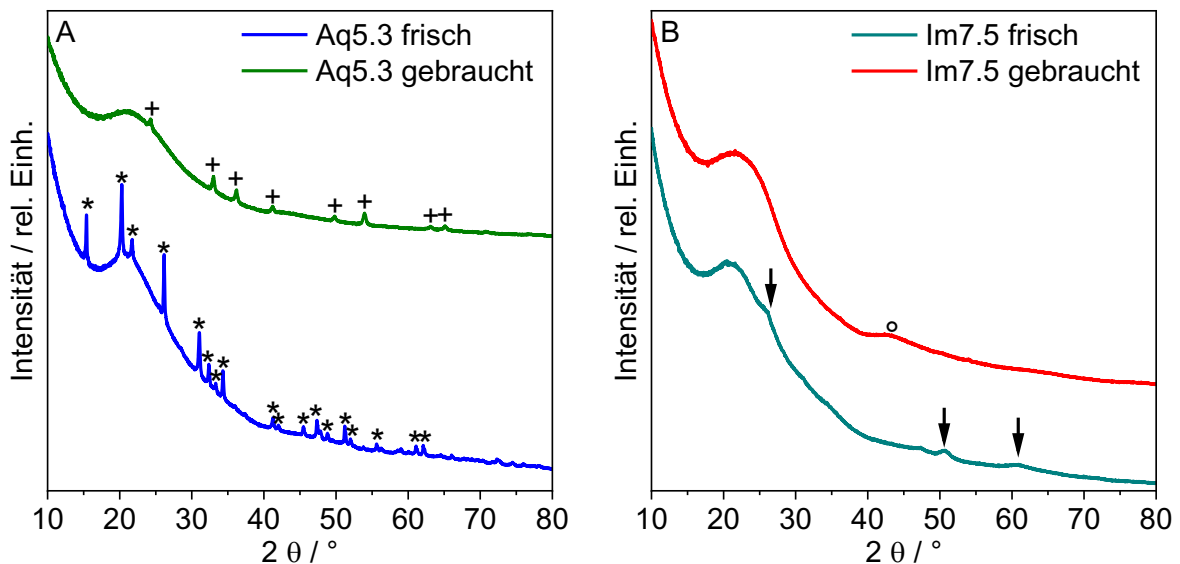


Abb. 27. XRD von frischem und gebrauchtem Aq5.3 (A) und Im7.5 (B).

STEM-Aufnahmen von gebrauchtem Aq2.4 (Abb. 28A) zeigen größere VO_x -Partikel, bei denen es sich im Hinblick auf die Ergebnisse aus Abb. 27A um V_2O_3 handeln sollte. Daneben sind kleinere, kristalline VO_x -Partikel zu sehen, die in der frischen Probe nicht

gefunden wurden (Abb. 28B). Dies könnte auf eine Neuordnung von VO_x -Spezies hindeuten, welche während der Reaktion stattgefunden haben könnte.

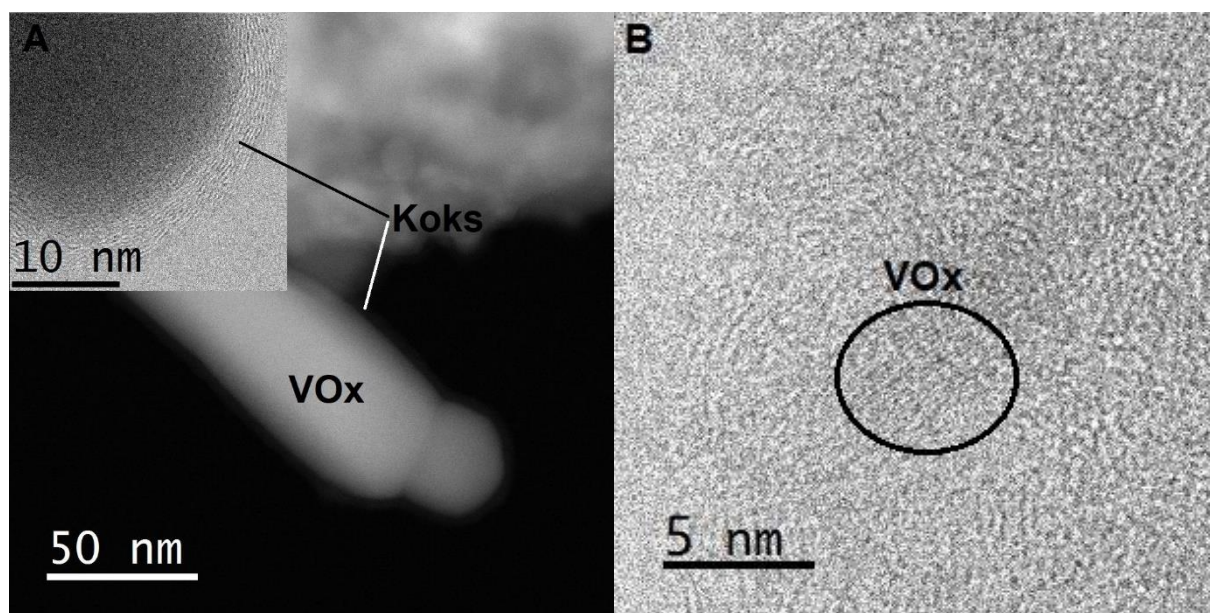
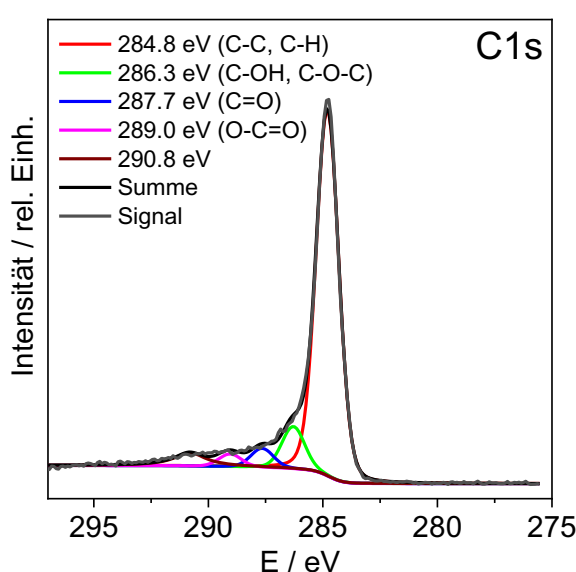


Abb. 28. STEM-Aufnahmen von VO_x und Koks auf gebrauchtem Aq2.4.

Dass sich deutlich mehr Kohlenstoff auf der Oberfläche von gebrauchtem als auf frischem Aq2.4 befand, war im EDX deutlich zu erkennen (Abb. A 4, Abb. A 5). In Tab. 5 sind die Oberflächenzusammensetzungen von Gr0.6, Aq2.4 und Im7.5 vor und nach der Dehydrierung von 1-Buten in Gegenwart von Kohlendioxid aufgelistet. Der Kohlenstoffanteil der drei Katalysatoren ist nach der Reaktion deutlich erhöht. Mit steigendem Vanadiumgehalt nimmt der Anteil des Kohlenstoffs in den gebrauchten Katalysatoren deutlich zu, während die Anteile des Siliziums, Vanadiums und Sauerstoffes abnehmen. Sowohl die Si/C als auch die V/C Verhältnisse verringerten sich durch die Versuche, was bedeutet, dass Kohlenstoff sowohl auf dem Träger als auch auf dem VO_x abgeschieden wurde.

Tab. 5. Oberflächenzusammensetzung ausgewählter Katalysatoren vor und nach der Dehydrierung von 1-Buten mit CO₂, ermittelt anhand von XPS.

Katalysator	Si (at%)	V (at%)	O (at%)	C (at%)	Si/C	V/C
Gr0.6 fr.	38,4	0,14	57,4	4,1	9,4	0,030
Gr0.6 gebr.	37,8	0,04	52,8	9,4	4,0	0,004
Aq2.4 fr.	37,6	0,80	58,0	3,6	10,4	0,222
Aq2.4 gebr.	30,3	0,31	44,3	25,0	1,2	0,012
Im7.5 fr.	33,3	1,26	63,5	1,9	17,5	0,663
Im7.5 gebr.	13,9	0,83	26,9	58,4	0,2	0,014



Im C1s XPS von gebrauchtem Im7.5 (Abb. 29) sind sauerstoffhaltige Kohlenstoffspezies (COH, COC, Co, COO) sichtbar^[87]. Dies legt nahe, dass es während der Reaktion eine Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffablagerungen und Kohlendioxid und/oder Wasser gegeben haben könnte.

Abb. 29. XPS der C 1s-Region von gebrauchtem Im7.5.

BET-Messungen mit gebrauchten Aq2.4 ergaben, dass der Katalysator nach der Reaktion eine um 140 m²/g kleinere Oberfläche und ein um 0,18 mL/g kleineres Porenvolumen besaß. Dies wird auf die Verschließung von Kanälen und Poren mit Koks zurückgeführt.

Abb. 30A zeigt, dass die Koksmasse mit steigender Butadien-Produktion zunimmt. Wenn die Dehydrierung in Stickstoff- und nicht in Kohlendioxid-Atmosphäre durchgeführt wird, erhöht sich die Koksmasse deutlich. Abb. 30B zeigt die Auftragung des Verhältnisses der Butadien- und Koksmasse m_{BD}/m_{Koks} gegen die mittlere Vanadium-Oberflächendichte (mVOD). Bei den Katalysatoren der Im-Serie scheint m_{BD}/m_{Koks} nicht von der mVOD abzuhängen. Die Katalysatoren der Aq-Serie wiesen insgesamt höhere Massenverhältnisse auf als die Im-Katalysatoren. Hier sank

m_{BD}/m_{Koks} mit steigender $mVOD$. Gr0.6, was fast ausschließlich isolierte VO_x -Zentren besaß, erreicht bei weitem den höchsten Wert für m_{BD}/m_{Koks} . Zusammenfassend dargestellt zeigt Abb. 30, dass die Koks- und Butadienbildung von der Butadien-Produktion abhängt und beides von der Struktur des VO_x maßgeblich beeinflusst wird.

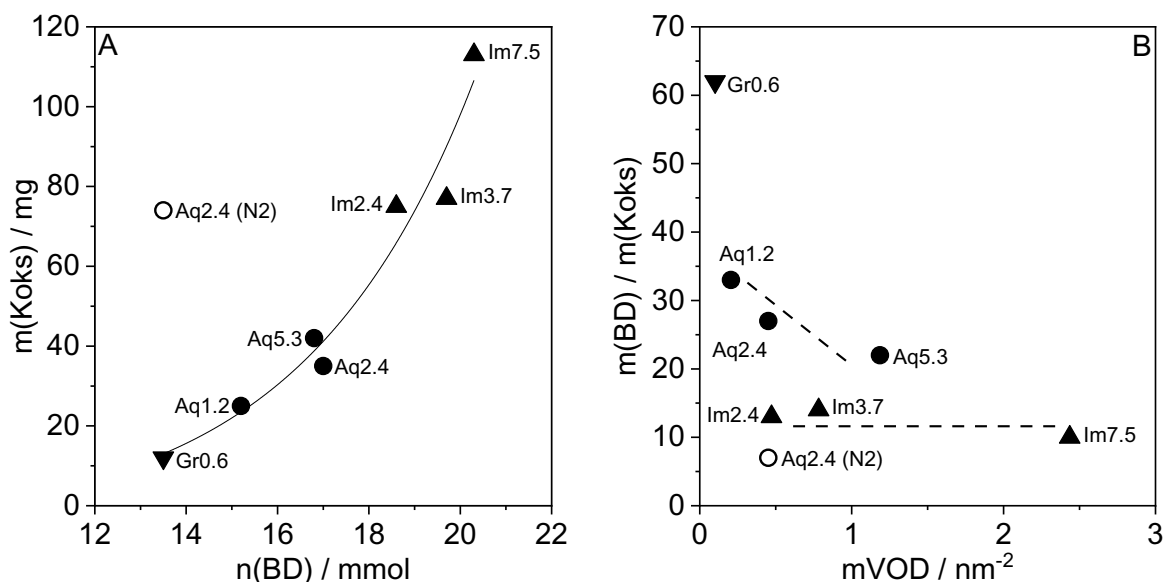


Abb. 30. A) Auftragung der Koksmasse gegen die Butadien-Stoffmenge, B) Verhältnis der Butadien- und Koksmasse aufgetragen gegen die mittlere Vanadium-Oberflächendichte $mVOD$. Die Werte für die Koks- und Butadien-Mengen beziehen sich auf eine Reaktionszeit von 10 h.

3.1.6 Diskussion der Ergebnisse zu $VO_x/SBA-15$

Die Proben der Aq-Serie enthielten im trockenen bzw. dehydrierten Zustand, also vermutlich auch bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C, isolierte VO_x -Zentren, zweidimensionale VO_x -Strukturen und nanokristallines VO_x . Die kristalline V_2O_5 -Phase, welche in Abb. 13 und Abb. 12A zu sehen ist, entstand dadurch, dass ein Teil der im Wasser gelösten Vanadiumvorstufe beim Verdampfen des Wassers außerhalb der Kanäle des SBA-15 ausfiel. Die spätere Kalzinierung wandelte diese Phase dann in das V_2O_5 um. Die Menge des kristallinen V_2O_5 stieg mit der eingesetzten Menge der Vanadiumvorstufe. Bei den Katalysatoren der Im-Serie konnte die gesamte Menge der Vanadiumvorstufe vollständig in die Kanäle des Trägermaterials eindringen und sich somit besser verteilen als bei den Katalysatoren der Aq-Serie. So konnte bei der Im-Serie die Bildung einer ausgeprägten V_2O_5 -Phase vermieden werden. Unabhängig von der Beladungsmethode, der Vanadiumvorstufe und der Verteilung der Vanadiumspezies wurde durch die Kalzinierung sämtliches Vanadium zu V(V) oxidiert, wie die TPR-Ergebnisse zeigen (Abb. 14). Der Wasserstoffverbrauch der kalzinierten

Proben entspricht hier in guter Näherung einer Reduktion von V(V) zu V(III) ^[85] (Tab. 4). Als frisches VO_x/SBA-15 bei 600 °C dem 1-Buten-Kohlendioxid-Gemisch ausgesetzt wurde, traten verschiedene Reaktionen gleichzeitig im Katalysatorbett auf. Dazu zählen die oxidative sowie die nicht-oxidative Dehydrierung der Butene, die RWGS-Reaktion, die Buten-Isomerisierung, Cracking und die Verkokung. Generell wird angenommen, dass die oxidative Dehydrierung von Alkanen mit Sauerstoff oder Kohlendioxid über eine zwei-Elektronen-Reduktion eines V(V) zu einem V(III) oder zweier benachbarter V(V) zu V(IV) erfolgt und eine Aktivierung der C-H-Bindungen des Alkans erfordert, die der kinetisch bestimmende Schritt ist ^{[88] [85]}. Hoch oxidiertes VO_x besitzt jedoch nicht nur Sauerstoffspezies die hinsichtlich der Dehydrierung selektiv sind, sondern verfügt auch über nicht-selektive Sauerstoffspezies ^[34]. Ferner wird vermutet, dass die oxidative Dehydrierung von Propan mit Kohlendioxid an teilweise reduziertem VO_x stattfinden kann ^[34].

Die Gasmischung, welche den Reaktor nach kurzer Experimentdauer verließ (< 30 min), enthielt außer Butadien und den verschiedenen Butenen auch relativ große Mengen von Kohlenmonoxid (Abb. 20A, Abb. 21A). Ferner waren in diesem Zeitraum die detektierten Mengen von Crackingprodukten wie Propan und Methan am höchsten (Abb. 20C) und die Kohlenstoffbilanzen am niedrigsten (Abb. 16C, D). Dies bestätigt, dass die Zersetzung des organischen Materials zu kleineren Kohlenwasserstoffen und Koks auf der Oberfläche des frischen Katalysators verstärkt abläuft, was auf die nicht-selektiven Sauerstoffspezies von V(V) zurückgeführt wird. Eine starke Zersetzung des Butens an hochoxidierten Vanadiumspezies läuft in Konkurrenz zur Butadien-Produktion ab. Somit führt eine Abnahme der Anzahl nicht-selektiver Sauerstoffspezies zu einer verbesserten Butadien-Bildung. Gestützt wird diese Aussage durch den Vergleich der Experimente mit dem nicht-vorreduzierten und dem vorreduzierten Im7.5. Letzteres produzierte nach einer Versuchsdauer von 3 min deutlich mehr Butadien (Abb. 23A) sowie weniger Cracking-Produkte (Abb. 23C, D) und Kohlenmonoxid (Abb. 24A) als nicht-vorreduziertes Im7.5. Die Kohlenstoffbilanz war zu Beginn des Versuches beim vorreduzierten Im7.5 außerdem höher als beim nicht-vorreduzierten Im7.5. Im Übrigen war ein Anstieg der Butadien-Ausbeute innerhalb der ersten 23 min nicht nur bei Im7.5 zu beobachten, sondern auch bei Im2.4 und Im3.7. Bei Aq2.4 und Aq5.3 trat dies nicht auf. Dies bedeutet, dass fein verteilte, zweidimensionale V(V)-Strukturen das Buten stärker zersetzen als eine ausgeprägte V₂O₅-Phase.

Es wird angenommen, dass mit fortschreitender Versuchsdauer die mittlere Oxidationszahl der Vanadiumspezies sinkt, da Kohlendioxid VO_x -Zentren nicht in ausreichendem Maße reoxidieren kann ^{[30] [34] [89]}. Butadien wird sowohl oxidativ als auch nicht-oxidativ gebildet. Letzteres führt auch zur Entstehung von Wasserstoff, welches zu einem kleinen Teil in der RWGS-Reaktion mit Kohlendioxid zu Wasser und Kohlenmonoxid umgesetzt wird (Abb. 25). Dies fördert die nicht-oxidative Dehydrierung, welche mit fortschreitender Reaktionszeit eine immer stärkere Rolle im Vergleich zur oxidativen Dehydrierung einnimmt.

Obwohl die Butadien-Ausbeute (nach einem anfänglichen Anstieg bei den Im-Katalysatoren) kontinuierlich sinkt, blieb der 1-Buten-Umsatz auf einem hohen Niveau (Abb. 15). Der Grund hierfür ist die Isomerisierung des 1-Butens zu den 2-Butenen, deren Ausbeuten sich stetig erhöhen (Abb. 17A, B). Bei längeren Reaktionszeiten (> 180 min) stellen 2-Butene die Hauptprodukte der Versuche dar. Es wurde beobachtet, dass mehr *trans*- als *cis*-Buten produziert wurde, was auf die thermodynamische Bevorzugung von *trans*- gegenüber *cis*-Buten zurückgeführt wird. Die Doppelbindungsisomerisierung geschieht am Siliziumdioxid (Abb. 17C) und an den VO_x -Zentren. Der Grund für den zeitlichen Anstieg der 2-Buten-Ausbeuten an $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ könnte die zunehmende Menge reduzierten VO_x sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass V(IV) und V(III) Lewis-sauer sind, während V(V) nicht Lewis-sauer ist ^[84]. Für eine Doppelbindungsisomerisierung sind Lewis-saure Zentren erforderlich.

Eine Zugabe von Wasser zum Eduktstrom drängt die oxidative Dehydrierung zurück. Dies ist an der insgesamt kleineren Butadien-Ausbeute (Abb. 19B) sowie einer deutlich verringerten Kohlenmonoxid-Produktion bei einer moderat steigender Wasserstoffproduktion zu erkennen (Abb. 22A). Es wird zudem angenommen, dass die Zugabe von Wasser die Bildung von Kohlenmonoxid eher verhindert als die RWGS-Reaktion fördert. Wassermoleküle können vermutlich auch die Reoxidation reduzierter Vanadium-Spezies behindern, indem sie diese Oberflächen-Zentren durch reversible Adsorption blockieren. Daraus würde sich dann eine insgesamt höhere Lewis-Azidität der Katalysatoroberfläche ergeben, was wiederum erklären könnte, weshalb die Bildung der 2-Butene bei der Zugabe von Wasser selektiver abläuft als ohne Wasserzugabe (Abb. 22B).

Die höchsten Kohlendioxid-Umsätze wurden stets zu Beginn der Reaktion verzeichnet (Abb. 16 A, B). Generell kann Kohlendioxid durch 1) die Reoxidation von reduzierten VO_x ^{[35] [34]}, 2) die Reaktion mit Wasserstoff aus der Dehydrierung oder vom Cracking

(RWGS-Reaktion) ^[35] ^[34] und 3) der Reaktion mit Kohlenstoffablagerungen ^[34] ^[42] umgesetzt werden. Als Kohlendioxid durch Stickstoff ersetzt wurde, konnte die oxidative Dehydrierung nur in einem sehr kleinen Umfang zu Beginn des Versuches stattfinden (Abb. 19A). Butadien wurde demnach fast ausschließlich durch die nicht-oxidative Dehydrierung gebildet, welche nicht durch die RWGS-Reaktion unterstützt wurde. Daher war die Butadien-Ausbeute in Stickstoff-Atmosphäre deutlich kleiner als in Gegenwart von Kohlendioxid. Dass der 1-Butenumsatz in Abwesenheit von Kohlendioxid dennoch höher war liegt daran, dass in diesem Fall mehr *iso*-Buten, Cracking-Produkte und Koks gebildet wurden (Abb. 20, Abb. 30A).

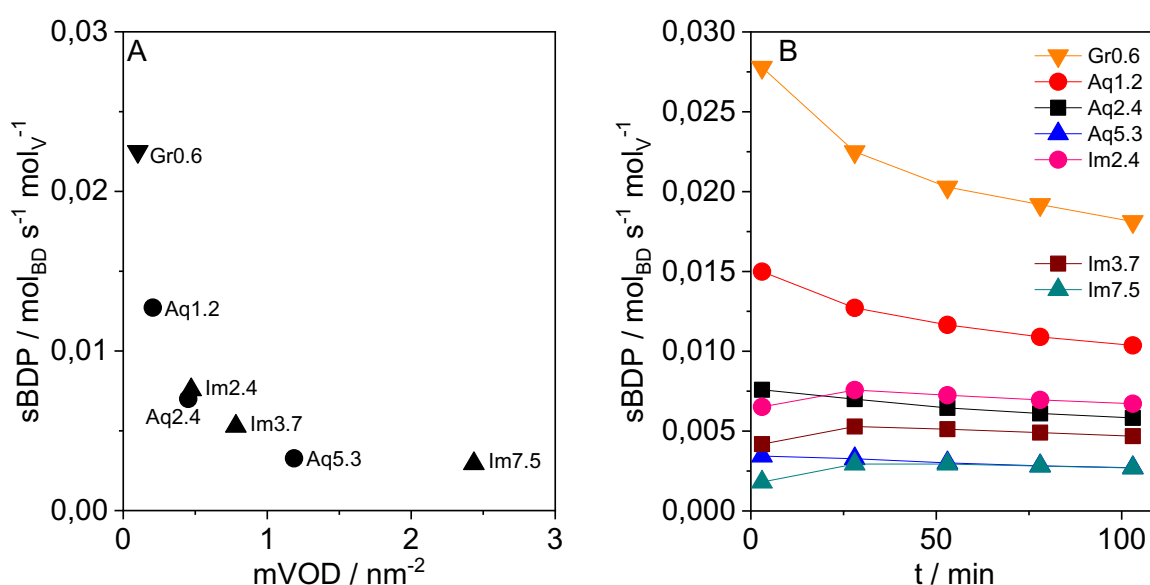


Abb. 31. SBPD aufgetragen gegen A) mVOD und B) Versuchsdauer.

Abb. 31 zeigt den Einfluss der mittleren Vanadium-Oberflächendichte (mVOD) auf die spezifische Butadien-Produktion (sBDP), wobei erwähnt werden muss, dass nicht die gesamte VO_x-Menge dem Reaktionsgemisch ausgesetzt war. Gr0.6 besaß fast ausschließlich isolierte VO_x-Zentren (Tab. 4) und wies mit 0,1 V/nm² die geringste mVOD auf. Dabei erreichte der Katalysator die höchste sBDP (0,023 mol_{BD}·s⁻¹·mol_V⁻¹). Das Vorhandensein zusätzlicher zwei- und dreidimensional polymerisierter VO_x-Strukturen verringerte die sBDP, auch wenn die mVOD nur geringfügig höher war. Somit sind isolierte VO_x-Zentren effizienter in der Dehydrierungsreaktion als zwei- oder dreidimensionale VO_x-Strukturen. In der nicht-oxidativen Dehydrierung von Propan zeigten isolierte VO_x-Zentren bereits eine höhere katalytische Aktivität als polymerisiertes oder kristallines VO_x ^[90]. Wie in Abb. 31B zu sehen, sank die sBDP mit der fortschreitender Versuchsdauer, was mit der Koksbildung und möglicherweise

auch mit der sinkenden, mittleren Oxidationszahl des Vanadiums begründet werden kann. Die Reihenfolge der Werte ändert sich nur geringfügig.

Aufgrund der zwei Doppelbindungen kann davon ausgegangen werden, dass Butadien ein effektiverer Koksbildner ist als beispielsweise Buten ^[55]. Mit steigender Butadien-Produktion nimmt auch die Menge des Koks zu (Abb. 30A, Tab. 5). Katalysatoren der Im-Serie produzieren mehr von beidem als die anderen Materialien. Die Art, wie Koks entsteht, wird von der VO_x-Struktur und der Verteilung dieser Strukturen auf der Katalysatoroberfläche bestimmt. Die mVOD auf Gr0.6 und Aq1.2 ist am geringsten und es kann angenommen werden, dass auf diesen beiden Katalysatoren die Abstände zwischen den Zentren oder Bereichen, an welchen Butadien gebildet wird, größer sind als bei den anderen Katalysatoren. Große Abstände zwischen den entstandenen Butadien-Molekülen erschwert die Bildung polymerisierten Kohlenwasserstoffen bzw. Koks. Es ist ersichtlich, dass mehr Butadien auf Gr0.6 und Aq1.2 als auf anderen Katalysatoren produziert werden muss, um die gleiche Menge Koks zu erzeugen. Sokolov *et. al.* ^[91] entdeckten bereits, dass isolierte VO_x-Zentren während der Dehydrierung von Propan langsamer verkoken als polymerisierte VO_x-Strukturen und gaben dieselbe Erklärung für diese Entdeckung.

Schließlich wurde die Butadien-Bildungsrate an VO_x/SBA-15 (Im7.5) mit denen an anderen Katalysatoren, welche bei der Dehydrierung von 1-Buten in Gegenwart von Kohlendioxid eingesetzt wurden, verglichen (Tab. 6). Fe₇C₃@FeO/AC ^[41] und FeO_x/CeAlO_x ^[60] zeigen anfangs höhere Butadien-Bildungsraten als Im7.5. Bei einer Reaktionszeit von etwa 130 min ist die Butadien-Produktion an Im7.5 jedoch höher als an den beiden eisenbasierten Systemen aus der Literatur. Im7.5 weist bei den angegebenen Reaktionszeiten ähnliche Butadien-Bildungsraten wie Cr-SiO₂ ^[62] auf.

Tab. 6. Vergleich der Butadien-Bildungsraten (g_{BD}·kg_{Kat}⁻¹·h⁻¹) an verschiedenen Katalysatoren in der Dehydrierung von 1-Buten in Gegenwart von Kohlendioxid bei WHSV = 4,5 g·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹ und T = 600 °C.

Katalysator	Anfangswert	130 min	Referenz
Fe ₇ C ₃ @FeO/AC ^{a)}	1840	410	[41]
FeO _x /CeAlO _x ^{b)}	1870	320	[60]
Cr-SiO ₂ ^{c)}	1500	1030	[62]
VO _x /SBA-15 ^{d)}	1580	1050	-

a) Reaktionsbedingungen: 6 mL/min 1-Buten, 72 mL/min CO₂, 200 mg Katalysator; Anfangswert bei 10 min; b) Reaktionsbedingungen: 6 mL/min 1-Buten, 54 mL/min CO₂, 200 mg Katalysator; Anfangswert bei 10 min; c) Reaktionsbedingungen: 3 mL/min 1-Buten, 18 mL/min CO₂, 100 mg Katalysator; Anfangswert bei 10 min; d) Reaktionsbedingungen: 3 mL/min 1-Buten, 24 mL/min CO₂, 3 mL/min He, 100 mg Katalysator (Im7.5); Anfangswert bei 3 min.

3.2 Eisenkatalysatoren in der Dehydrierung von 1-Buten

3.2.1 Voruntersuchungen mit Aluminium- und Magnesium-Aluminium-Trägern

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse oxidischer Eisen-Aluminium- und Eisen-Aluminium-Magnesium-Katalysatoren mit unterschiedlichen Eisengehalten präsentiert. Weitere Tests sollten mit den Materialien erfolgen, die ein vergleichsweise stabiles Katalysatorverhalten zeigten. Die Charakterisierung der Proben mit den unterschiedlichen Eisengehalten beschränkt sich auf wenige, wesentliche Aspekte. Eine umfangreiche Charakterisierung ausgewählter Materialien erfolgt im Abschnitt 3.2.2. Ergebnisse der eisenfreien Materialien werden nicht bei den Voruntersuchungen gezeigt.

3.2.1.1 Tests von oxidischen Eisen-Aluminium-Katalysatoren

Mit der in 2.2.1 beschriebenen Herstellungsmethode sollte eine möglichst feine Verteilung des Eisens erzielt und gleichzeitig eine große, spezifische Oberfläche geschaffen werden. In der Tat zeigt sich erst bei einem Eisenanteil von 19 Ma.% ein schwacher Reflex einer Hematit-Phase (Fe_2O_3 , PDF 01-089-8104, Abb. A 6). Der Anteil der Eisen-Phase erhöht sich mit steigendem Eisengehalt. Ferner nahmen die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen mit zunehmendem Eisengehalt ab (Tab. A 1).

In Abb. 32A ist die zeitliche Entwicklung der 1-Buten-Umsätze dargestellt. Bei einer Reaktionszeit von 3 min betrugen sie zwischen 78 % und 90 %. Die 1-Buten-Umsätze nahmen mit fortschreitender Versuchsdauer deutlich ab. Mit steigendem Eisenanteil beschleunigte sich der Abfall der katalytischen Aktivität in der frühen Phase der Experimente. Der Katalysator mit einem Eisengehalt von 5 Ma.% setzte über die gesamte Dauer des Versuches am meisten 1-Buten um. Mit einer Zunahme des Eisenanteils von 5 Ma.% auf 37 Ma.% erhöhten sich die anfänglichen Butadien-Ausbeuten von 20 % auf 42 %. Mit steigendem Eisengehalt beschleunigte sich gleichzeitig der Rückgang der Butadien-Ausbeuten in der frühen Phase der Versuche. Neben Butadien wurde auch 2-Buten gebildet (Abb. A 7).

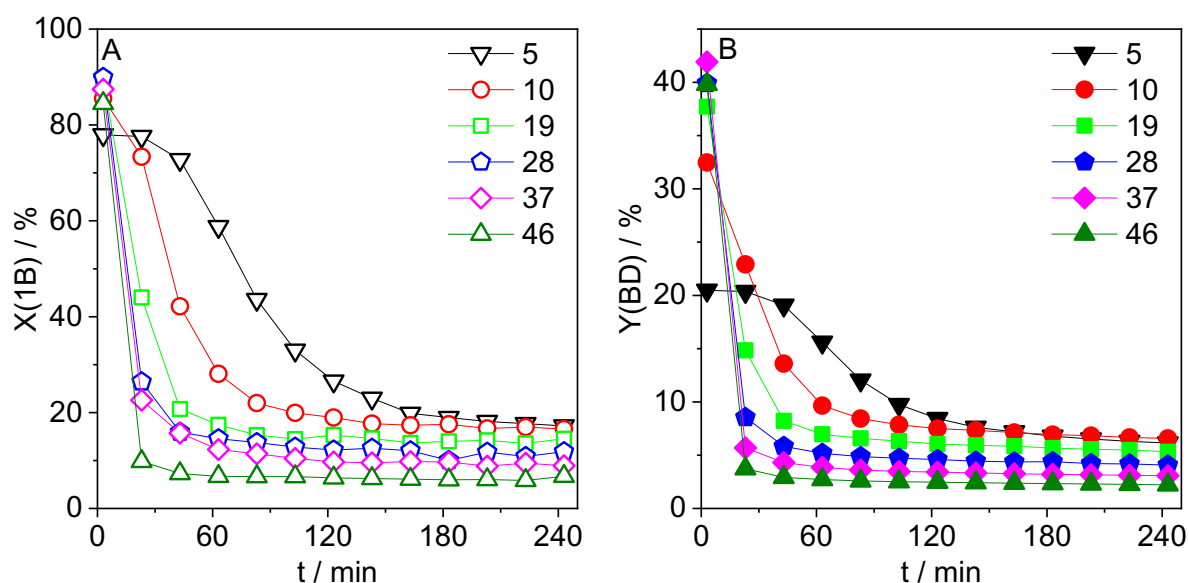


Abb. 32. A) 1-Buten-Umsatz und B) Butadien-Ausbeute an oxidischen Eisen- Aluminium-Katalysatoren. Der Eisengehalt (bestimmt durch ICP) ist in der Legende angegeben. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator. 3 mL/min 1-Buten, 3 mL/min He, 24 mL/min CO₂, $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1,15\text{ bar}$.

Alle Katalysatoren setzten während des Versuchs Kohlendioxid um (Abb. A 8A). Bei einer Reaktionszeit von 3 min sind die Kohlendioxid-Umsätze am höchsten. Zu diesem Zeitpunkt steigt das Verhältnis der umgesetzten Kohlendioxid-Stoffmenge zur gebildeten Stoffmenge Butadien $n(\text{CO}_2):n(\text{BD})$ mit einer Erhöhung des Eisengehalts von 5 Ma.% auf 28 Ma.% von 1,2 auf 2,5. Wahrscheinlich nimmt Kohlendioxid also nicht nur an der Dehydrierung teil, sondern reagiert (gerade an Katalysatoren mit hoher Eisenbeladung) auch mit frisch entstandenem Koks. Der hohe Verbrauch von Kohlendioxid kann auch als Indiz dafür gewertet werden, dass die Dehydrierung zu Beginn der Versuche katalytisch und nicht stöchiometrisch abläuft. Dennoch scheinen die meisten aktiven Spezies der Katalysatoren mit höheren Eisengehalten nur relativ wenige Katalysezyklen zu durchlaufen, bevor sie deaktivieren. Die schnelle Deaktivierung wird auf die geringe spezifische Oberfläche dieser Materialien zurückgeführt. Weitere ausführliche Untersuchungen wurden mit dem Material durchgeführt, welches die langsamste Katalysatordeaktivierung zeigte (5 Ma.% Fe). Dieses wird im Folgenden Fe-Al genannt.

3.2.1.2 Tests von oxidischen Eisen-Aluminium-Magnesium-Katalysatoren

Die in diesem Abschnitt behandelten Katalysatoren wurden aus Hydrotalcit-artigen Materialien hergestellt (siehe 2.2.2). Die Zusammensetzung Hydrotalcit-artiger Verbindungen lässt sich mit der allgemeinen Summenformel $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}^{n-}$

x/n)·mH₂O beschreiben ^[92] ^[93]. Diese Stoffe weisen Schichten mit einer Brucit-Struktur auf, zwischen denen sich Wassermoleküle und negativ geladene Ionen befinden. Bei ausreichend hohen Temperaturen wird die Hydrotalcit-Struktur zerstört und es bilden sich Mischoxide, die spezifische Oberflächen von über 200 m²/g erreichen können. Die aktiven Spezies sind je nach Zusammensetzung der Vorstufe fein im Material verteilt. Hydrotalcit-artige Verbindungen und die aus ihnen hergestellten Mischoxide können in unterschiedlichen Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt werden ^[92] ^[93]. Die in diesem Abschnitt behandelten Verbindungen besaßen ein nominales M(II):M(III)-Verhältnis von 4:1. Die Hydrotalcit-Struktur der Katalysatorvorstufen wurde anhand von XRD bestätigt (Abb. A 9) ^[92]. Durch Kalzinierung bei 700 °C wurde die Hydrotalcit-Struktur zerstört und Mischoxide gebildet (Abb. A 10). In diesen Mischoxiden wurden Reflexe einer eisenhaltigen Phase erst oberhalb eines Eisengehaltes von 10 Ma.% identifiziert. Es handelt sich hierbei vermutlich um eine Spinell-Phase, deren genaue Zusammensetzung sich anhand der gegebenen Daten jedoch nicht aufklären lässt. Die spezifischen Oberflächen der Proben betragen zwischen 149 m²/g und 64 m²/g und die Porenvolumina zwischen 0,56 mL/g und 0,41 mL/g (Tab. A 1).

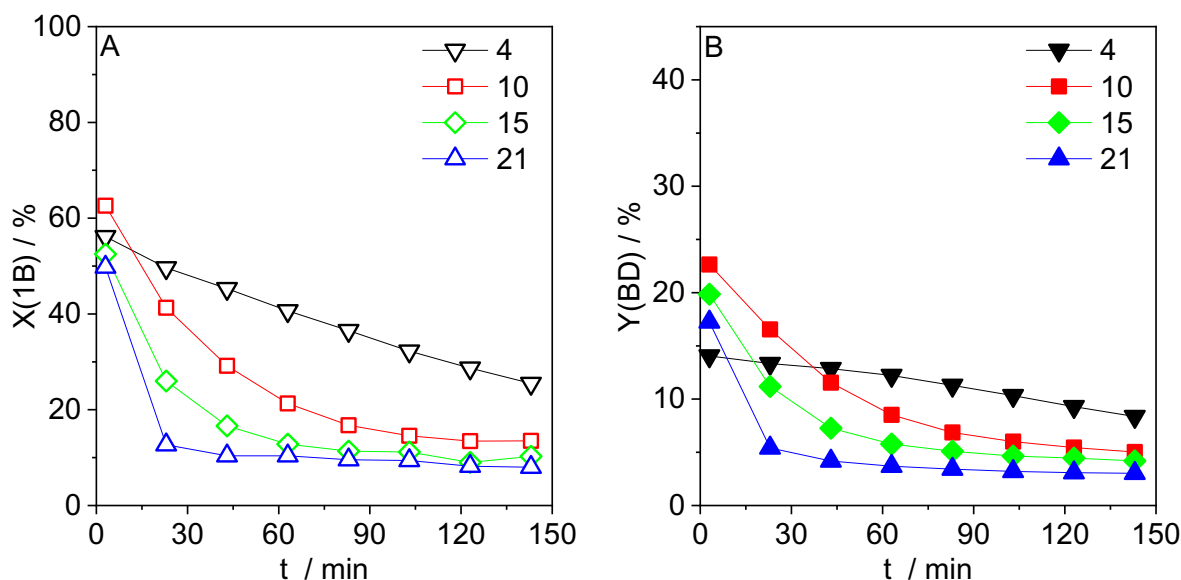


Abb. 33. A) 1-Buten-Umsatz und B) Butadien-Ausbeute an oxidischen Eisen-Magnesium-Aluminium-Katalysatoren. Der Eisengehalt (bestimmt durch ICP) ist in der Legende angegeben. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator. 3 mL/min 1-Buten, 3 mL/min He, 27 mL/min CO₂, $T = 600\text{ °C}$, $p = 1,15\text{ bar}$.

Abb. 33 zeigt den 1-Buten-Umsatz und die Butadien-Ausbeuten der verschiedenen Katalysatoren. Das Material mit einem Eisengehalt von 4 Ma.% setzt über die gesamte Dauer des Versuches am meisten 1-Buten um (Abb. 33A). Eine Erhöhung des

Eisengehalts auf 21 Ma.% führt zu einer deutlichen Verminderung der insgesamt umgesetzten 1-Buten-Menge. Die 1-Buten-Umsätze bei gleichem Eisengehalt sind niedriger als bei den Eisen-Aluminium-Katalysatoren (Abb. 32). Das 1-Buten wird hauptsächlich zu 2-Butenen und Butadien umgewandelt (Abb. A 11), wobei die Butadien-Selektivität ähnlich hoch wie bei den Eisen-Aluminium-Katalysatoren ist (Abb. A 7). Der Katalysator mit dem geringsten Eisenanteil weist zu Beginn des Versuchs mit 14 % die geringste Butadien-Ausbeute auf (Abb. 33B). Bei 143 min ist seine Butadien-Ausbeute mit 8 % am höchsten. Das Material mit einem Eisengehalt von 10 Ma.% zeigt mit 22 % die höchste anfängliche Butadien-Ausbeute. Eine weitere Steigerung des Eisenanteils führt zu einer Verminderung der Butadien-Ausbeute bei 3 min und zu einer beschleunigten Abschwächung der Dehydrierungsreaktion. Die Kohlendioxid-Umsätze sind in Abb. A 12A dargestellt. Diese sind ebenfalls zu Beginn der Versuche am höchsten. Das Verhältnis $n(\text{CO}_2):n(\text{BD})$ ist im Vergleich zu den Eisen-Aluminium-Katalysatoren mit ähnlicher Fe-Beladung höher und steigt mit zunehmendem Eisengehalt (Abb. A 12B). Es beträgt zwischen 1,8 und 4,2. Es wurde beschlossen weitere Untersuchungen mit einem Mischoxid durchzuführen, welches ein nominales Verhältnis von M(II) zu M(III) von 3 zu 1 und einen Eisenanteil von ca. 5 Ma.% besitzen sollte. Das Material wurde ebenfalls aus einer Hydrotalcit-artigen Verbindung hergestellt, welche bei 600 °C kalziniert wurde. Es wurde als Fe-Mg-Al bezeichnet.

3.2.1.3 Weiteres Vorgehen im Anschluss an die Voruntersuchungen

Neben Fe-Al und Fe-Mg-Al wurde zusätzlich ein oxidischer Eisen-Magnesium-Katalysator mit einer nominalen Eisenbeladung von 5 Ma.% hergestellt, um ihn in der Dehydrierung von 1-Buten zu testen. Das Material wurde Fe-Mg genannt. Dies erlaubte es nun, drei Katalysatoren mit gleichem Eisengehalt und unterschiedlicher Zusammensetzung des Trägers vergleichend zu untersuchen. Das Ziel der nachfolgend beschriebenen Experimente war es ferner, den Einfluss des Kohlendioxids auf das Katalysatorverhalten herauszustellen. Eine Maximierung der Butadien-Ausbeute oder -Selektivität wurde nicht angestrebt. Neben Fe-Al, Fe-Mg-Al und Fe-Mg werden im Folgenden auch die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten der eisenfreien Materialien im Detail beschrieben. Analog zu den Eisenkatalysatoren werden die eisenfreien Oxide u-Al, u-Mg-Al und u-Mg genannt, wobei das u für unbeladen steht.

3.2.2 Charakterisierung der eisenfreien und eisenhaltigen Proben

Die eisenfreien Materialien weisen die gleiche Hysteresenform sowie eine ähnliche Porengrößenverteilung auf wie die Eisenkatalysatoren mit ähnlicher Zusammensetzung (Abb. 34). Die Fe-Al und u-Al weisen von allen sechs Materialien die höchsten spezifischen Oberflächen und Porenvolumina sowie die kleinsten Porendurchmesser auf (Tab. 7). Die Zugabe von Eisenspezies zur Böhmit-haltigen Suspension führte dazu, dass Fe-Al eine um $39 \text{ m}^2/\text{g}$ kleinere, spezifische Oberfläche und ein um $0,13 \text{ mL/g}$ kleineres Porenvolumen aufweist als u-Al.

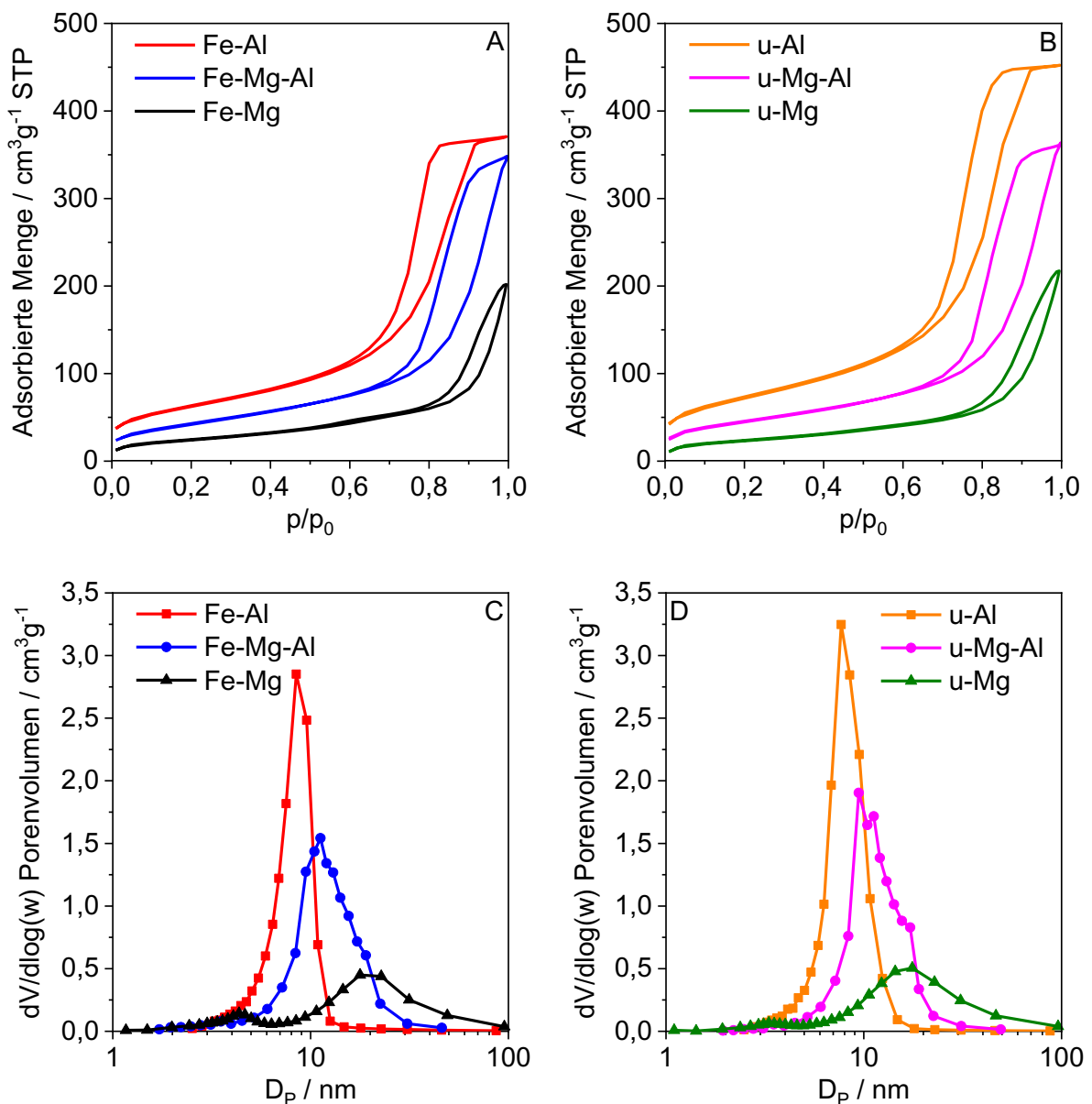


Abb. 34. A, B) Hysteresen und C, D) Porengrößenverteilung der eisenhaltigen und eisenfreien Katalysatoren.

Fe-Mg-Al besitzt mit 155 m²/g eine kleinere Oberfläche als u-Mg-Al mit 164 m²/g. Porenvolumina und -Durchmesser sind beinahe gleich. Mit unter 90 m²/g sind die spezifischen Oberflächen von Fe-Mg und u-Mg am geringsten. Beide Materialien besitzen außerdem die kleinsten Porenvolumina aber die weitesten Poren. Die Einführung von Eisenspezies führt hier zu einer leichten Verkleinerung des Porendurchmessers von 12,9 nm auf 11 nm. Die spezifischen Oberflächen und Porendurchmesser von Fe-Mg und u-Mg unterscheiden sich nur geringfügig.

Tab. 7. Eigenschaften eisenfreier und eisenhaltiger Materialien.

Katalysator	Fe ^{a)} (Ma.%)	A _s ^{b)} (m ² /g)	V _p ^{b)} (mL/g)	D _p ^{b)} (nm)	H ₂ ^{c)} (mmol/g)	RS ^{c)}	CO ₂ ^{d)} (μmol/g)
u-Al	-	260	0,70	7,7	-	-	62
u-Mg-Al	-	164	0,55	10,4	-	-	308
u-Mg	-	83	0,32	12,9	-	-	225
Fe-Al	5.0	221	0,57	7,7	0.064	0.95	69
Fe-Mg-Al	4.0	155	0,53	10,3	0.049	0.90	325
Fe-Mg	4.4	87	0,30	11,8	0.055	0.91	255

a) Ermittelt mit ICP; b) granuliertes Material; c) H₂-Verbrauch, ermittelt mittels TPR.; d) desorbiertes CO₂, ermittelt mittels TPD.

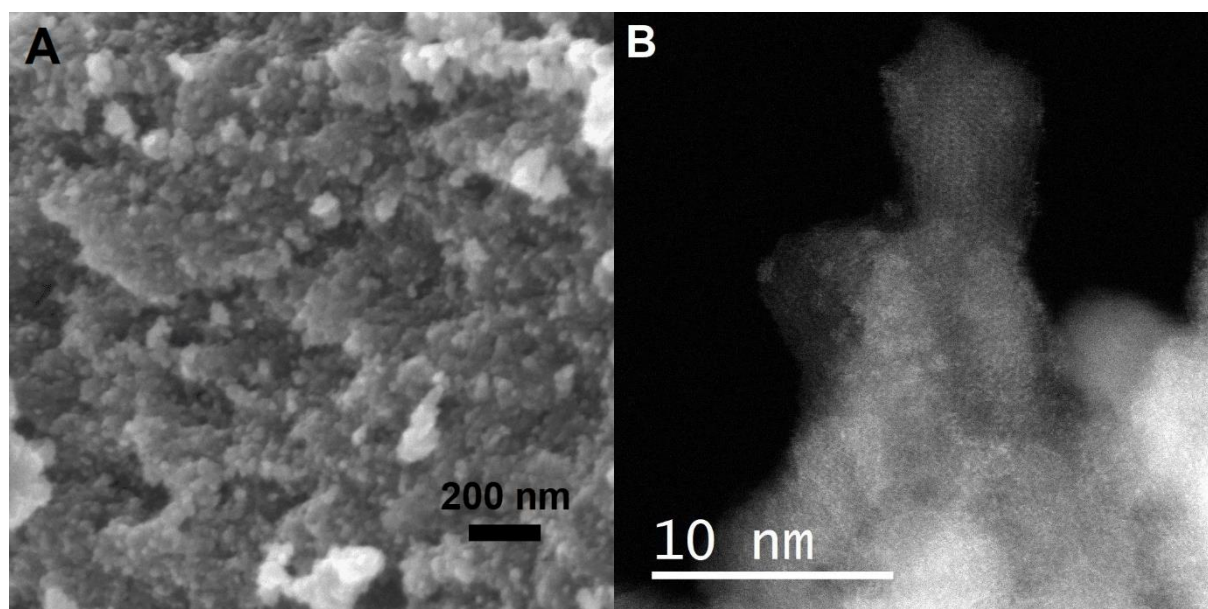


Abb. 35. A) SEM-Aufnahmen und B) HAADF-STEM-Aufnahme von Fe-Al.

Die SEM-Aufnahme von Fe-Al zeigt unregelmäßig geformte Partikel (Abb. 35A). Auf der STEM-Aufnahme sind hellere Bereiche mit einer Größe von etwa 1 nm zu erkennen, die eisenhaltige Regionen darstellen (Abb. 35B). Es handelt sich um

zweidimensionale Strukturen, die kein Kristallgitter aufweisen. Der Katalysator enthält geringe Spuren von Silizium, dessen Anteil jedoch als vernachlässigbar angesehen wird (Tab. A 2). Die SEM-Aufnahme von Fe-Mg-Al zeigt eine Struktur, die aus ungeordnet zusammengelagerten, zweidimensionalen Schuppen aufgebaut ist (Abb. 36A). In der STEM-Aufnahme ist in dem Partikel atomar verteiltes Eisen als helle Punkte zu erkennen, die homogen im Feststoff verteilt sind (Abb. 36B). Die homogene Verteilung des Eisens, Magnesiums und Aluminiums ist im EDX-Mapping zu erkennen (Abb. A 13). Fe-Mg-Al enthält relativ viel Silizium (Tab. A 2). Es ist nicht bekannt, wie dieses Element in das Material gelangen konnte.

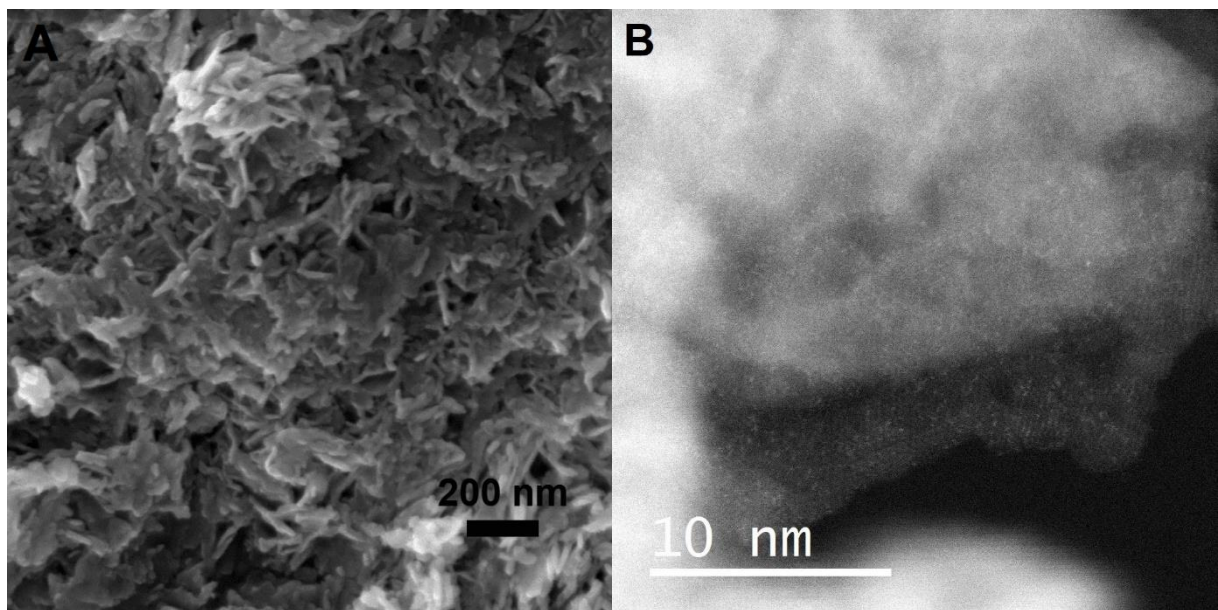


Abb. 36. A) SEM-Aufnahmen und B) HAADF-STEM-Aufnahme von Fe-Mg-Al.

Die SEM-Aufnahme des Fe-Mg weist Ähnlichkeit zu der des Fe-Mg-Al auf. Allerdings sind die zweidimensionalen Schuppen beim Fe-Mg deutlich größer als beim Fe-Mg-Al (Abb. 37A). Sie sind aus kleinen, zusammengelagerten Kristalliten aufgebaut und bilden lamellenartige Strukturen. Die fein verteilten Eisenspezies in Abb. 37B sind aufgrund der Dicke des abgebildeten Partikels nur schwer erkennbar. Den EDX-Ergebnissen nach zu urteilen ist das Eisen im Katalysator inhomogen verteilt (Abb. A 14). Auch Fe-Mg enthält Silizium (Tab. A 2).

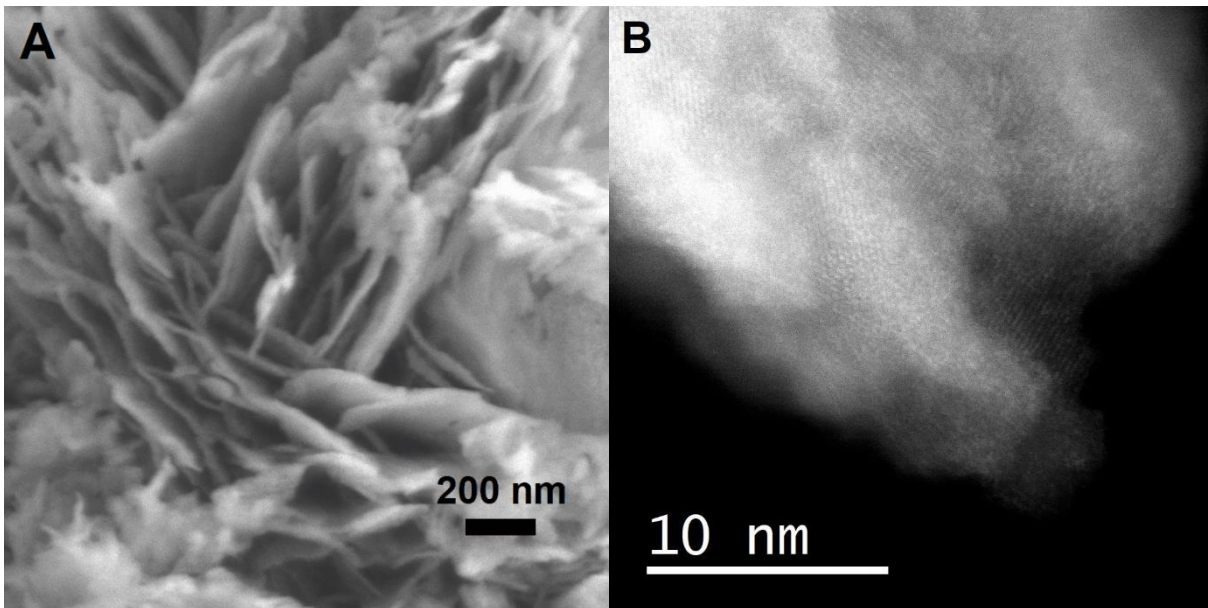


Abb. 37. A) SEM-Aufnahmen und B) HAADF-STEM-Aufnahme von Fe-Mg.

Abb. 38 zeigt die Pulverdiffraktogramme der eisenfreien und eisenhaltigen Materialien. Die Diffraktogramme von Fe-Al und u-Al, Fe-Mg-Al und u-Mg-Al bzw. Fe-Mg und u-Mg unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Bei der Vorstufe von u-Mg-Al sind die charakteristischen Reflexe einer Hydrotalcit-Struktur ^[92] deutlich zu erkennen (Abb. A 15). Diese sind bei u-Mg-Al oder Fe-Mg-Al nicht mehr zu beobachten. Auch weisen weder u-Mg noch Fe-Mg Reflexe des Hydromagnesits auf (PDF 01-070-0361), wie sie bei der Vorstufe des u-Mg zu sehen sind (Abb. A 15). Fe-Mg und u-Mg zeigen Reflexe von kubischem MgO bei $2\theta = 36,9^\circ, 42,9^\circ, 62,3^\circ, 74,6^\circ$ und $78,6^\circ$ (PDF 01-071-1176). Die Diffraktogramme von Fe-Mg-Al und u-Mg-Al weisen breite Reflexe bei $2\theta = 43,1^\circ, 62,5^\circ$ und $79,0^\circ$ auf, welche ebenfalls MgO zugeordnet werden. Aufgrund der Breite der Reflexe kann davon ausgegangen werden, dass die MgO-Kristallite bei Fe-Mg-Al und u-Mg-Al kleiner sind als in Fe-Mg und u-Mg. Die geringe Verschiebung der MgO-Reflexe zu kleineren 2θ -Werten bei den aluminiumhaltigen Materialien könnte durch den Einbau von Aluminium in das MgO-Gitter verursacht werden. Der breite Reflex bei $35,3^\circ$ wird einer aluminiumhaltigen Spinell-Phase zugeordnet ^[94]. Die Diffraktogramme von u-Al und Fe-Al weisen breite Reflexe auf, die verschiedenen Al_2O_3 -Phasen zugerechnet werden. Der Eisen-Anteil der drei eisenhaltigen Materialien betrug 4 Ma.% bis 5 Ma.% (Tab. 7). Dennoch zeigen weder Fe-Al noch Fe-Mg-Al Reflexe einer eisenhaltigen-Phase. Nur Fe-Mg weist bei $2\theta = 30,1^\circ$ und $35,4^\circ$ Reflexe auf, welche möglicherweise von einer MgFe_2O_4 -Phase (PDF 01-077-4100) stammen könnten.

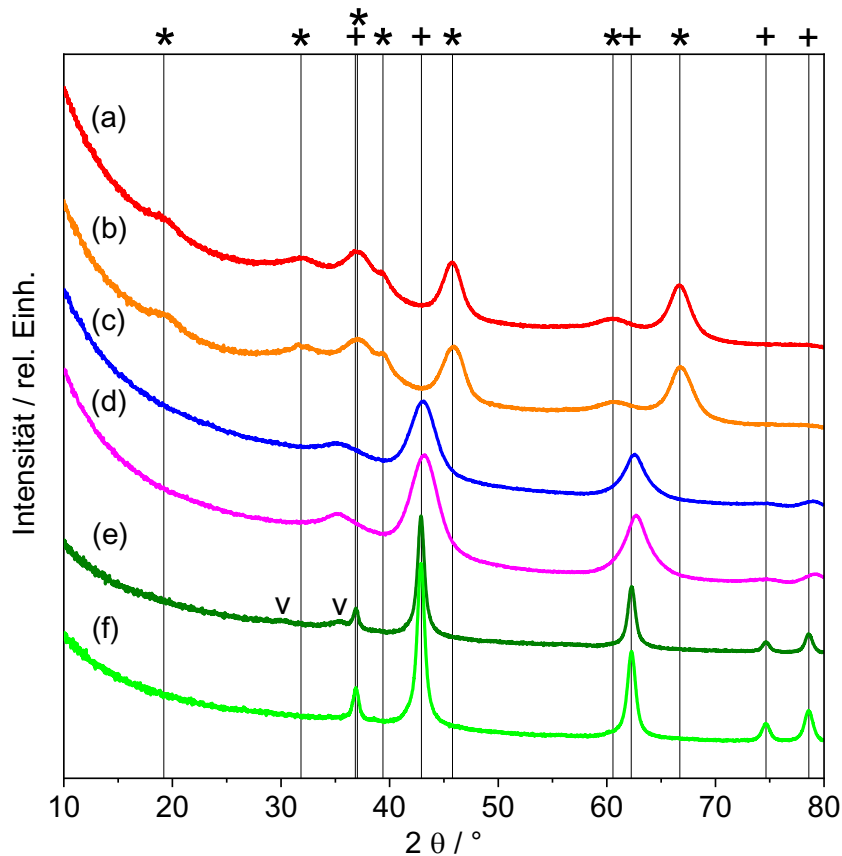


Abb. 38. Beugungsbild von a) Fe-Al, b) u-Al, c) Fe-Mg-Al, d) u-Mg-Al, e) Fe-Mg, f) u-Mg. Zuordnung der Reflexe: v MgFe_2O_4 , * Al_2O_3 , + MgO .

UV-Vis-Spektren der Eisenkatalysatoren zeigen bei allen drei Proben eine Absorption unterhalb von 300 nm (Abb. 39A). Diese wird wahrscheinlich von isolierten Fe(III) verursacht ^[95] ^[96]. Absorptions-Banden zwischen 300 nm und 400 nm werden auf oligomere FeO_x -Cluster zurückgeführt ^[95] ^[96]. Der Anteil solcher Spezies scheint bei Fe-Mg-Al am höchsten zu sein, während er bei Fe-Mg-Al augenscheinlich am geringsten ist. Oberhalb von 450 nm zeigen sich Banden von Eisencluster ^[96], wie beispielsweise Fe_2O_3 ^[95]. Alle Eisenkatalysatoren zeigen bei ca. 470 nm die Schulter einer Absorptionsbande. Bei Fe-Mg ist sie am stärksten und bei Fe-Mg-Al am schwächsten ausgeprägt.

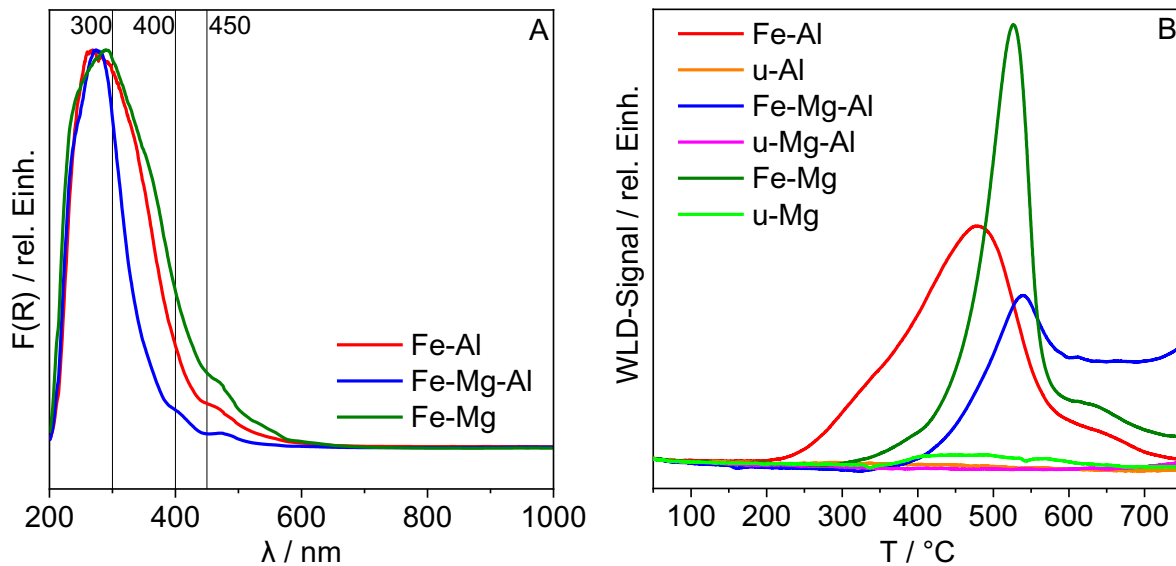


Abb. 39. A) Normierte UV-Vis-Spektrum und B) TPR-Profil.

Die Reduzierbarkeit der Proben wurde mittels TPR untersucht (Abb. 39B). Die Integrale der WLD-Signale entsprechen dabei den Mengen des verbrauchten Wasserstoffs (Tab. 7). Die WLD-Signale der eisenfreien Materialien blieben relativ niedrig und konstant. Die Proben sind demnach im dargestellten Temperaturbereich kaum reduzierbar. Im Gegensatz dazu weisen die Eisenkatalysatoren deutlich höhere WLD-Signale auf, was auf die Reduktion von Eisenspezies mit Wasserstoff zurückgeführt wird. Die Menge des verbrauchten Wasserstoffes entspricht bei allen drei eisenhaltigen Proben in etwa einem Reduktionsschritt, also einer Änderung der Oxidationszahl des Eisens um eins. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass bei allen drei Proben gewisse Eisenanteile nicht reduziert werden können, da sie sich im Volumen der Feststoffe befinden. Die Formen der TPR-Profile unterscheiden sich stark voneinander.

Fe-Al weist den höchsten Wasserstoffverbrauch und ein relativ breites WLD-Signal auf. Es beginnt bei ca. 200 °C, erreicht sein Maximum bei 480 °C und besitzt zwei Schultern bei 350 °C und 640 °C. Die erste Schulter wird vermutlich zum Teil durch die Reduktion größerer Fe_2O_3 -Cluster zu Fe_3O_4 -Clustern verursacht ^[97]. Das Maximum des Signals und der größte Teil des Wasserstoffverbrauchs wird auf die Reduktion isolierter bzw. niedrig-oligomerisierter Fe(III) zu Fe(II) zurückgeführt. Das Fe(II) wird in einer Spinell-Struktur so stabilisiert, dass eine weitere Reduktion isolierten Fe(II) im dargestellten Temperaturbereich unwahrscheinlich erscheint ^[98]. Die Reduktion der erwähnten Fe_3O_4 -Cluster zu FeO und Fe verursacht wahrscheinlich die Schulter bei 640 °C ^[99] ^[97].

Der Wasserstoffverbrauch von Fe-Mg war geringfügig niedriger als der von Fe-Al. Fe-Mg zeigt ein relativ hohes und schmales Signal mit einem Maximum bei 526 °C und einer kleinen Schulter bei 620 °C. Das Maximum wird durch die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) verursacht. Das Fe(II) ist im $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ stabilisiert ^[98]. Dennoch wird davon ausgegangen, dass ein geringer Teil des Fe(II) bei höheren Temperaturen zu Fe reduziert wird, was die Schulter bei 620 °C erklären würde ^{[98] [100]}.

Fe-Mg-Al weist ebenfalls einen leicht geringeren Wasserstoffverbrauch als Fe-Al auf. Die Reduktion dieses Materials beginnt erst bei 350 °C und sein Signal erreicht ein Maximum bei 540 °C. Im Bereich um das erste Maximum wird das Fe(III), gebunden im Aluminium-Magnesium-Spinell, zu Fe(II), das mit MgO eine feste Lösung bildet ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$), reduziert ^[100]. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur Entstehung elementaren Eisens. Dieser Vorgang ist jedoch bei 750 °C noch nicht abgeschlossen.

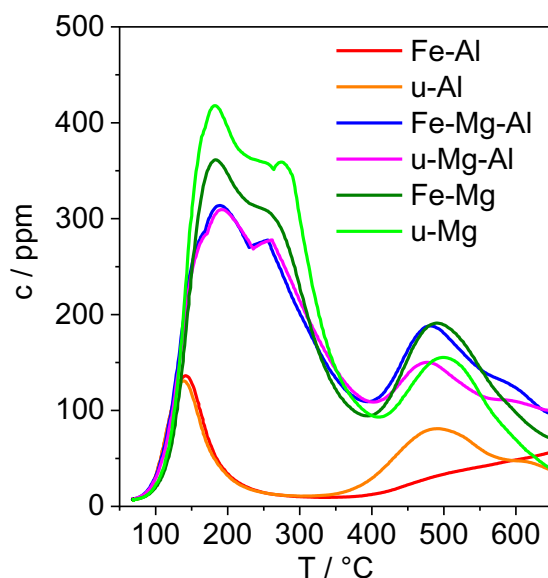


Abb. 40. CO₂-TPD der eisenhaltigen und eisenfreien Materialien zwischen 50 °C und 650 °C.

Abb. 40 zeigt die Desorption von Kohlendioxid in Abhängigkeit der Temperatur. Die Anzahl der basischen Zentren (die Größe des Integrals der Kurve) wird von der Zusammensetzung der Probe und der Größe ihrer Oberfläche bestimmt. Je höher die Desorptions-Temperatur ist, desto stärker basisch ist das Zentrum, welches Kohlendioxid freisetzt. Di Cosimo *et al.* beschreiben die unterschiedliche Basizität verschiedener Zentren ^[101].

Demnach sind die schwächsten basischen Zentren OH-Gruppen, welche das Kohlendioxid als Bicarbonat binden. Mittelstark basische Zentren bilden bidentate Carbonate an den Metall-Sauerstoff-Bindungen. Sauerstoff-Zentren hoher Elektronendichte bilden mit Kohlendioxid unidentate Carbonate und stellen die stärksten basischen Zentren dar. Die hier getroffene Zuordnung der Temperaturmaxima zu den verschiedenen Zentren orientiert sich an der Arbeit von Rossi *et al.* ^[102], weicht aber von der Zuordnung von Bolognini und Kollegen ab ^[103],

die in ihrer Arbeit niedrigere Temperaturen referenzieren. Den schwach basischen Zentren werden hier Signale um 140 °C zugeordnet. Mittelstarken Zentren weisen Maxima im Bereich von 180 °C bis 280 °C auf. Maxima bei etwa 480 °C bis 490 °C werden auf stark basische Zentren zurückgeführt. Wie Abb. 40 und Tab. 7 zeigen, desorbiert von Fe-Al und u-Al mit 69 $\mu\text{mol/g}$ bzw. 62 $\mu\text{mol/g}$ am wenigsten Kohlendioxid. Trotz der großen Oberflächen (Tab. 7) ist die Anzahl der basischen Zentren relativ gering. Während sich bei den Signalen der schwach basischen Zentren von Fe-Al und u-Al gleichen, unterscheiden sich die Signale der stark basischen Zentren. Die magnesiumhaltigen Materialien weisen trotz der unterschiedlich großen Oberflächen (Tab. 7) ähnlich verlaufende TPD-Profile auf. Die mittelstark basischen Zentren von Fe-Mg-Al und u-Mg-Al unterscheiden sich kaum. Die Einführung von Eisenoxid in das Magnesium-Aluminiumoxid scheint jedoch die Anzahl der stark basischen Zentren zu erhöhen. Von Fe-Mg-Al und u-Mg-Al desorbiert mit 325 $\mu\text{mol/g}$ bzw. 308 $\mu\text{mol/g}$ am meisten Kohlendioxid (Tab. 7). Fe-Mg und u-Mg setzten lediglich 255 $\mu\text{mol/g}$ bzw. 225 $\mu\text{mol/g}$ Kohlendioxid frei. An u-Mg ist die Anzahl der mittelbasischen Zentren bei der eisenhaltigen Probe geringer als bei der eisenfreien Probe.

3.2.3 Einsatz der eisenfreien Materialien in der Dehydrierung von 1-Buten

Zunächst wurden die eisenfreien Materialien in der Dehydrierung von 1-Buten getestet. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abb. 41 und Abb. 42 dargestellt. u-Al weist unter allen eisenfreien Materialien die höchsten 1-Buten-Umsätze auf (Abb. 41A). In Stickstoff blieb der Umsatz während des gesamten Versuchs stabil und betrug zwischen 78 % bis 74 %. In Kohlendioxid lag der Umsatz zu Beginn des Experimentes bei nur 71 % und brach nach 2 h deutlich ein.

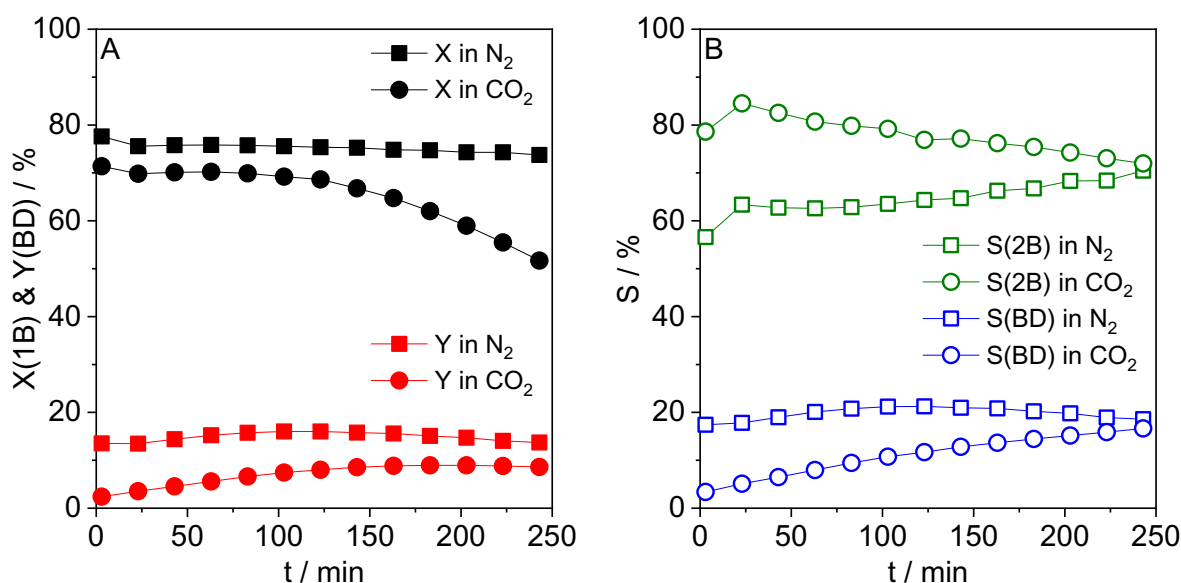


Abb. 41. A) 1-Buten-Umsatz und Butadien-Ausbeute sowie B) 2-Buten-Selektivitäten an u-Al in Stickstoff und Kohlendioxid. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator, 3 mL/min 1-Buten, 3 mL/min He, 24 mL/min N₂ oder CO₂, $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1,15\text{ bar}$.

An u-Mg-Al und u-Mg wurden ähnliche Trends für den 1-Buten-Umsatz beobachtet (Abb. 42A, B). In Stickstoff blieben die Umsätze an u-Mg-Al und u-Mg während der gesamten Versuchsdauer bei etwa 67 %. In Kohlendioxid waren die frühen Umsätze geringfügig kleiner und sanken mit fortschreitender Reaktionszeit kontinuierlich, wobei dieser Abfall bei u-Mg am stärksten war. Relativ hohe Butadien-Ausbeuten wurden mit u-Al erzielt (Abb. 41A). Die Ausbeute betrug in Stickstoff während des gesamten Versuchs mehr als 13 % und erreichte ein Maximum von 16 % bei 103 min. Die Butadien-Selektivitäten betrugen zwischen 17 % und 21 % (Abb. 41B). In Kohlendioxid waren die Butadien-Ausbeuten kleiner als in Stickstoff und erreichten nur einen Höchstwert von 9 % nach 3 h (Abb. 41A). Die Butadien-Selektivität stieg hier jedoch von 3 % auf 17 % (Abb. 41B). u-Mg-Al und u-Mg produzierten mit Ausbeuten von unter 3 % deutlich weniger Butadien als u-Al (Abb. 42A, B). Hier waren die Ausbeuten in Kohlendioxid jedoch etwas höher als in Stickstoff. u-Mg konnte in Kohlendioxid nach etwa 3 h eine Butadien-Selektivität von 28 % erreichen (Abb. 42D).

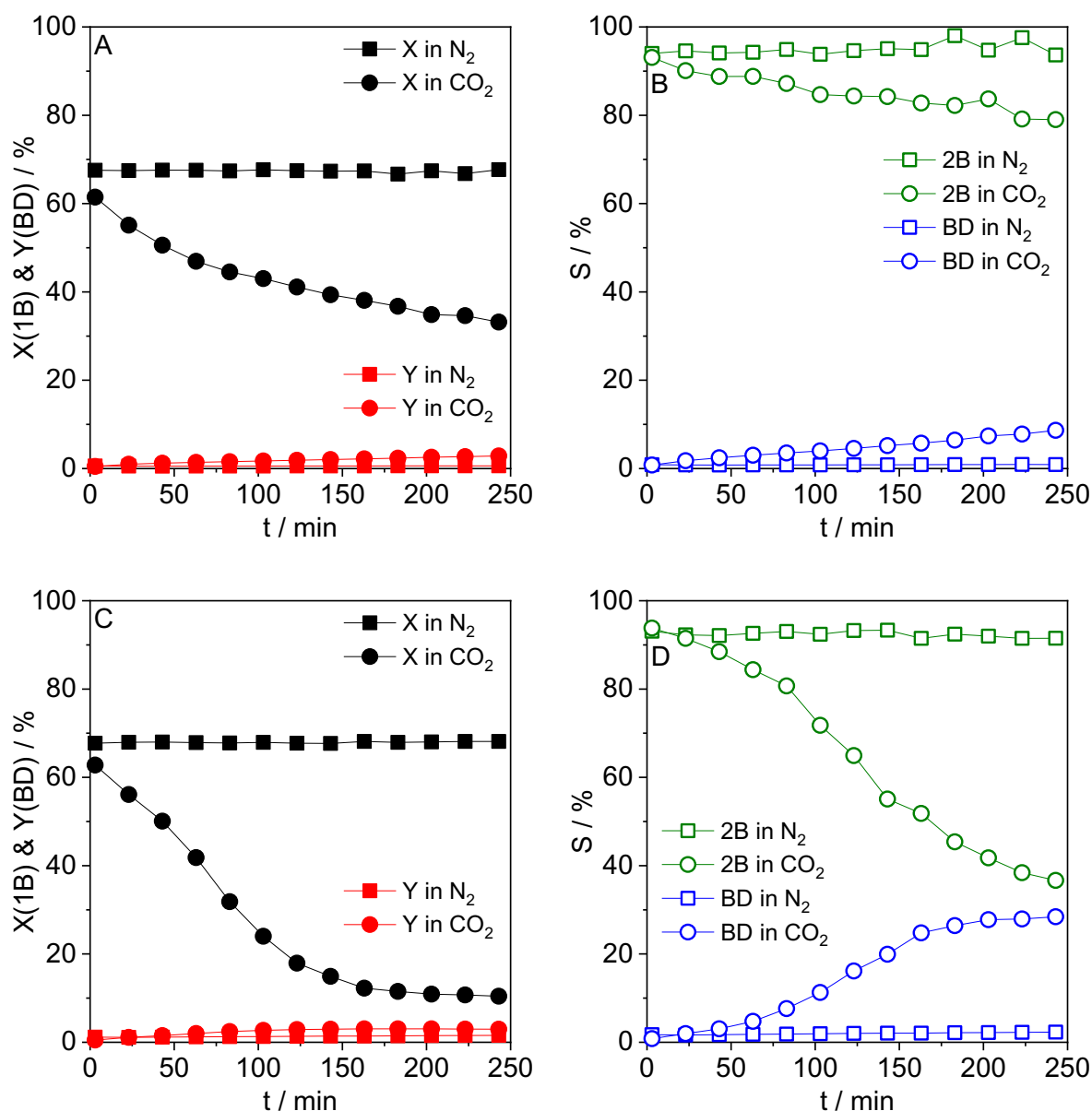


Abb. 42. 1-Buten-Umsatz und Butadien-Ausbeute an A) u-Mg-Al und C) u-Mg sowie 2-Butenselektivitäten an B) u-Mg-Al und D) u-Mg in Stickstoff und Kohlendioxid. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 41.

Das eingesetzte 1-Buten wurde hauptsächlich zu 2-Butenen umgewandelt. An u-Al war die anfängliche 2-Buten-Selektivität in Stickstoff mit nur 57 % relativ gering (Abb. 41B). In Kohlendioxid war sie mit 79 % deutlich höher. Mit fortschreitender Versuchsdauer näherten sich die 2-Buten-Selektivitäten in beiden Atmosphären einander an, bis sie bei 243 min knapp über 70 % betrugen. Bei u-Mg-Al und u-Mg war ein umgekehrter Trend zu beobachten (Abb. 42B, D). So betrugen die 2-Buten-Selektivitäten an beiden Katalysatoren in Stickstoff und Kohlendioxid bei 3 min zwischen 93 % bis 94 %. Während die 2-Buten-Selektivitäten in Stickstoff konstant

blieben, sanken sie in Kohlendioxid-Atmosphäre stetig. An u-Mg war der Abfall steiler als an u-Mg-Al.

3.2.4 Einsatz der Eisenkatalysatoren in der Dehydrierung von 1-Buten

Wie auch bei den eisenfreien Materialien wurde die Dehydrierung in Stickstoff- und in Kohlendioxid-Atmosphäre durchgeführt, wobei sich, wie bereits an den eisenfreien Materialien beobachtet, deutliche Unterschiede im Katalysatorverhalten zeigten. Es stellte sich die Frage, ob diese Unterschiede durch eine direkte Beteiligung des Kohlendioxids an der Dehydrierung hervorgerufen wurden oder ob Kohlendioxid die Reaktion nur indirekt beeinflusste. Um diese Frage zu beantworten, wurden zusätzliche Experimente in Stickstoff durchgeführt, bei denen dem Eduktstrom Wasserdampf zugesetzt wurde. Wasser wird bei der Dehydrierung in Kohlendioxid in einem signifikanten Umfang gebildet, während es bei der Reaktion in Stickstoff nur in Spuren auftreten sollte. Eine Konzentration des zugesetzten Wasserdampfes im Eduktstrom von 2 % sollte in etwa der Konzentration entsprechen, welche in der frühen Phase des Versuchs in Kohlendioxid-Atmosphäre im Produktstrom zu erwarten war. Ferner wurde auch eine Wasserdampfkonzentration von 10 % eingestellt, um den Einfluss größerer Wassermengen auf das Katalysatorverhalten zu untersuchen.

Fe-Al erzielte zu Beginn des Versuchs in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre mit 83 % einen relativ hohen 1-Butenumsatz (Abb. 43A). Innerhalb von 243 min sank dieser kontinuierlich auf 28 %. Der Zusatz von Wasser verringerte die frühen Umsätze geringfügig und führte zu einem früheren Umsatz-Einbruch nach etwa 40 min. In Kohlendioxid-Atmosphäre war der anfängliche 1-Buten-Umsatz nur geringfügig niedriger als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre. Der Umsatz sank zudem etwas früher als bei den Versuchen mit Wasserzusatz. Die Umsätze nach 243 min betrugen in Kohlendioxid und mit zugesetztem Wasser nur noch 17 % bis 19 %. Am meisten Butadien wurde in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre gebildet (Abb. 43B). Hier stieg die Butadien-Ausbeute von 25 % (3 min) auf 28 % (23 min). Nach 23 min fiel sie kontinuierlich und erreichte zum Ende des Versuches einen Wert von nur noch 6 %. In Kohlendioxid wurden geringere Butadien-Ausbeuten erreicht als in Stickstoff. Der Zusatz von 2 % Wasser führte zu einer weiteren Verminderung der frühen Butadien-Ausbeute. Dieser Effekt war bei einer Beimischung von 10 % Dampf noch stärker ausgeprägt. Bei 243 min erreichte der Katalysator unter allen Bedingungen die gleiche Butadien-Ausbeute von 6 %.

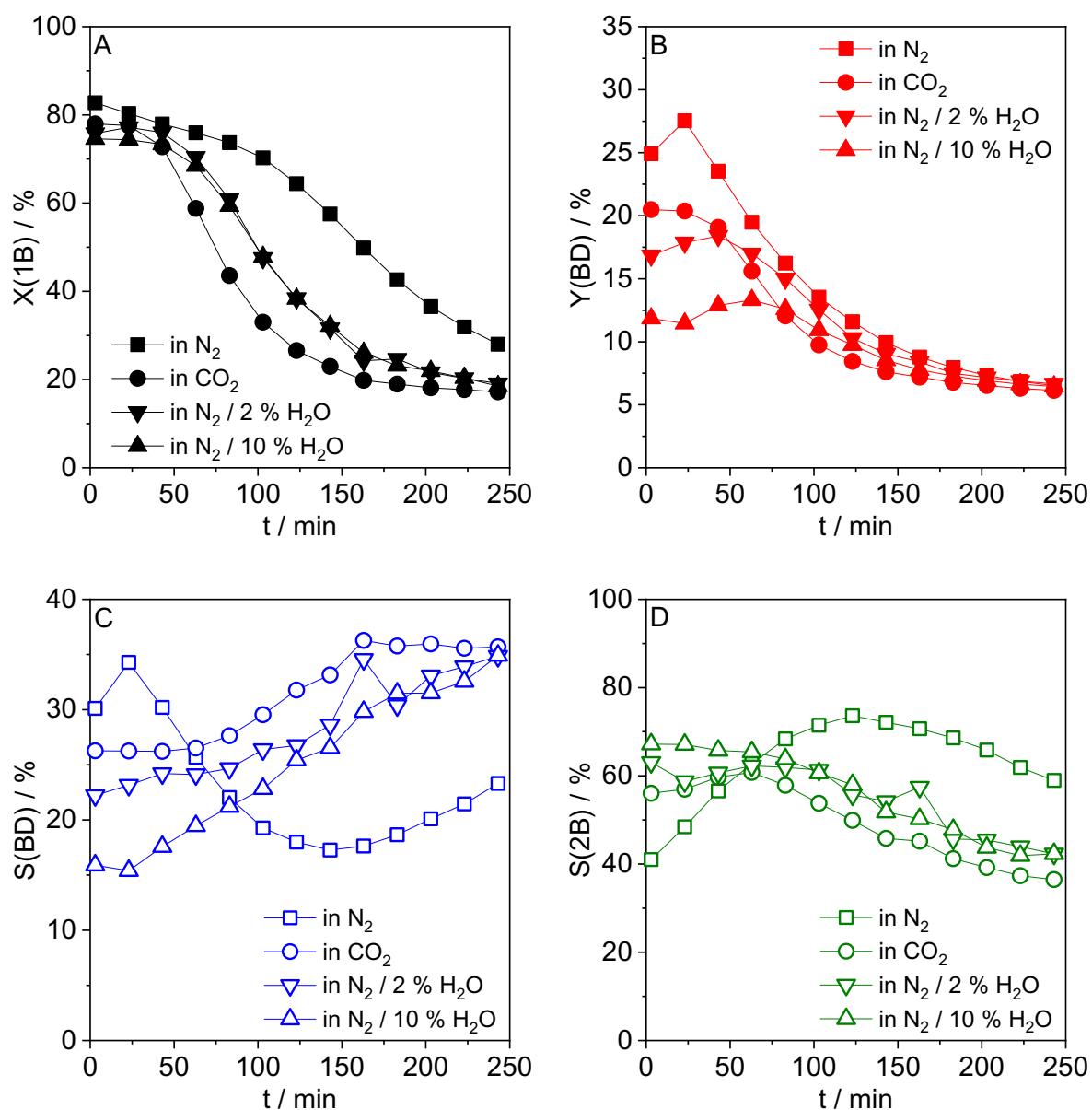


Abb. 43. A) 1-Buten-Umsätze, B) Butadien-Ausbeuten, C) Butadien-Selektivitäten und D) 2-Buten-Selektivitäten an Fe-Al. Reaktionsbedingungen: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1,15\text{ bar}$, 100 mg Katalysator, 3 mL/min 1-Buten, 3 mL/min He in N₂ (24 mL/min N₂), CO₂ (24 mL/min CO₂), N₂ / 2 % H₂O (23,4 mL/min N₂, 0,6 mL/min H₂O (g)) oder N₂ / 10 % H₂O (21 mL/min N₂, 3 mL/min H₂O (g)).

Die Butadien-Selektivität fiel in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre zwischen 23 min und 143 min von 34 % auf 17 % und stieg dann an (Abb. 43C). In Kohlendioxid und mit Wasserzusatz waren die frühen Butadien-Selektivitäten zwar geringer als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre, stiegen jedoch stetig bis auf etwa 36 % bei 243 min. Wasserdampf übt mit steigender Konzentration einen negativen Einfluss auf die frühen Butadien-Selektivität aus. Die 2-Buten-Selektivität stieg in Stickstoff-Atmosphäre innerhalb von 2 h von 41 % auf 74 %, wonach sie dann kontinuierlich sank (Abb. 43D). Die anfänglichen 2-Buten-Selektivitäten wurden in Gegenwart von zugesetztem Wasser und Kohlendioxid erhöht, lagen jedoch nach etwa 1 h unter den 2-Buten-Selektivitäten, welche in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre erreicht wurden. Die *n*-C₄-Olefin-Bilanz war zu Beginn der Versuche relativ gering (< 90 %) und stieg mit fortschreitender Reaktionszeit an (Abb. A 16A). Die niedrigste anfängliche *n*-C₄-Olefin-Bilanz wurde in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre erreicht und betrug 76 %. Die zeitliche Entwicklung der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Produktion in wasserfreier Stickstoff- und Kohlendioxid-Atmosphäre und der Abfall des Kohlendioxid-Umsatzes sind in Abb. A 17A bzw. D dargestellt. Beim Einsatz von Kohlendioxid wurde etwa so viel Wasserstoff wie Kohlenmonoxid gebildet. Wie erwartet wurden in Abwesenheit von Kohlendioxid relativ viel Wasserstoff und nur geringe Spuren von Kohlenmonoxid erzeugt. Auch beim Zusatz von Wasser wurde nur sehr wenig Kohlenmonoxid erzeugt (Abb. A 18A).

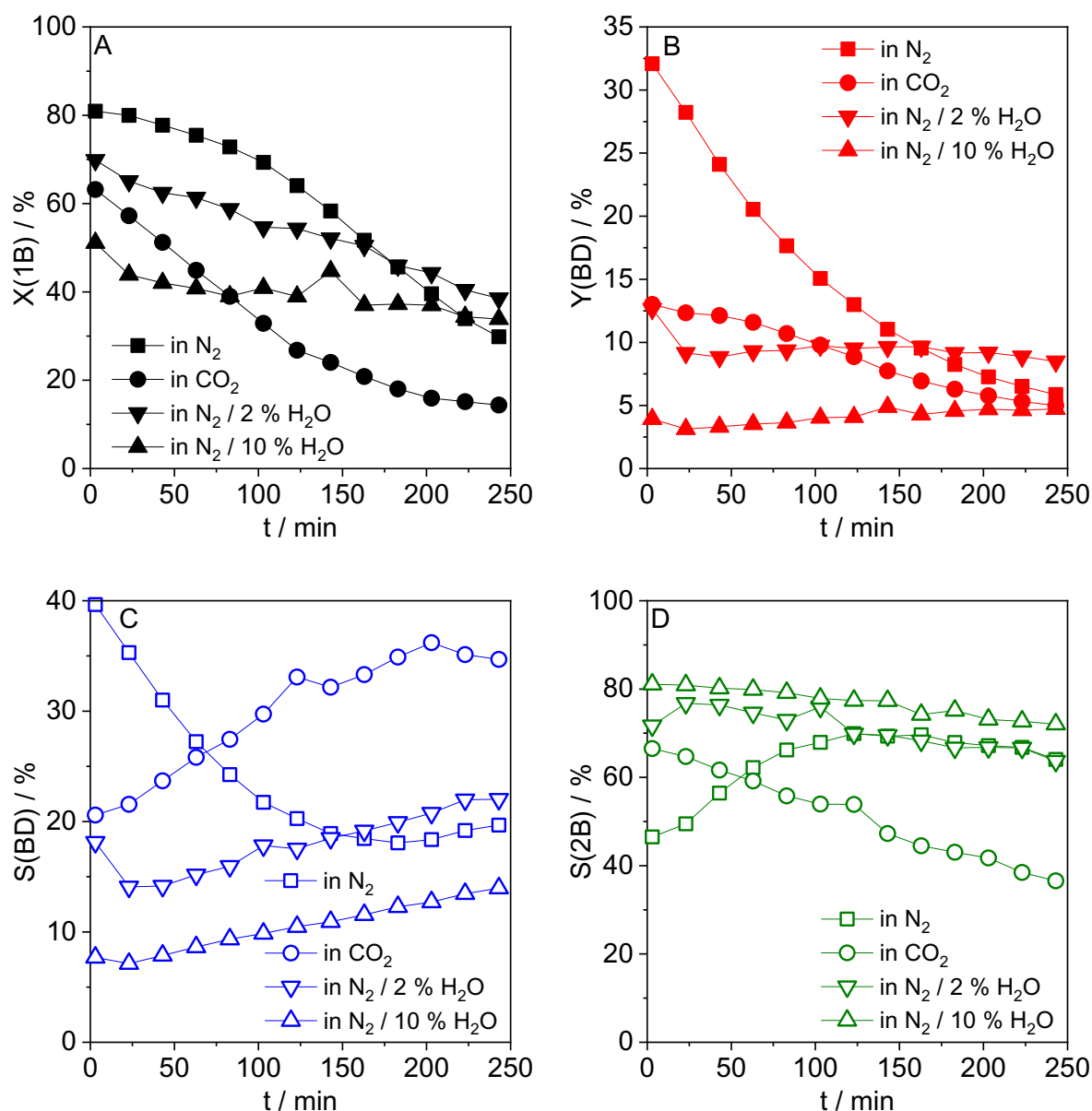


Abb. 44. A) 1-Buten-Umsätze, B) Butadien-Ausbeuten, C) Butadien-Selektivitäten und D) 2-Buten-Selektivitäten an Fe-Mg-Al. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 43.

Deutliche Unterschiede im 1-Buten-Umsatz in Abhängigkeit von der Eingangsgas-Atmosphäre wurden auch beim Einsatz von Fe-Mg-Al als Katalysator beobachtet. In wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre sank der Umsatz innerhalb von 243 min von 81 % auf 30 % (Abb. 44A). Der Umsatz in Kohlendioxid fiel im Verlauf des Experimentes von 63 % auf 14 % und lag damit deutlich unter den in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre erzielten Werten. Der Zusatz von Wasser führte anfänglich zu kleineren Umsätzen als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre. Der Effekt war bei einem Wasserzusatz von 10 % stärker ausgeprägt als bei einer Zugabe von nur 2 %. Die höchste Butadien-Ausbeute wurde in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre erreicht (Abb. 44B). Sie betrug bei 3 min 32 %. Die Ausbeute fiel jedoch relativ schnell und nach 243 min betrug sie

nur noch 6 %. In Kohlendioxid wurde eine deutlich geringere Ausbeute als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre erzielt. Ihr Wert sank im Verlauf des Experiments von 13 % auf 5 %. Bei einer Wasserzugabe von 2 % waren die frühen Ausbeuten ebenfalls relativ gering. Ein Wasserzusatz von 10 % führte zu einer Ausbeute von konstanten 4 %, was als besonders niedrig anzusehen ist.

Die Butadien-Selektivitäten waren in der frühen Phase des Experiments in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre mit 40 % am höchsten, sanken jedoch im weiteren Verlauf auf Werte zwischen 18 % und 20 % (Abb. 44C). In Kohlendioxid betrug die Butadien-Selektivität bei 3 min lediglich 21 % und stieg kontinuierlich bis auf ca. 35 % an. Der Zusatz von Wasser führte zu geringeren Butadien-Selektivitäten als in Kohlendioxid. Die 2-Buten-Selektivitäten folgten einem Trend, der der Entwicklung der Butadien-Selektivitäten entgegengesetzt war (Abb. 44D). In wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre erhöhten sich die 2-Buten-Selektivitäten mit zunehmender Reaktionszeit und in Kohlendioxid-Atmosphäre sowie bei der Zugabe von Wasser nahmen sie ab. Die *n*-C₄-Olefin-Bilanzen waren unter den gleichen Reaktionsbedingungen an Fe-Mg-Al etwas höher als an Fe-Al (Abb. A 16B). Doch auch an Fe-Mg-Al war die anfängliche *n*-C₄-Olefin-Bilanz in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre am niedrigsten. Sie erreichte bei einer Reaktionszeit von 23 min ein Minimum von 88 %. Zu einer stärkeren Bildung von Kohlenmonoxid kam es lediglich in Gegenwart von Kohlendioxid (Abb. A 17B, Abb. A 18B). Die Kohlendioxid-Umsätze an Fe-Mg-Al sind ähnlich hoch wie die an Fe-Mg (Abb. A 17D).

Beim Test von Fe-Mg in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre erfolgte eine so starke Koksbildung, dass der Reaktor dadurch innerhalb von 12 min blockiert wurde. Daher können hier nur die Werte bei einer Versuchsdauer von 3 min dargestellt werden (Abb. 45). Bei 3 min wurden in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre 85 % des 1-Butens umgesetzt (Abb. 45A), jedoch nur sehr wenig Butadien gebildet. So betrugen die Butadien-Ausbeute und -Selektivität nur etwa 2 % (Abb. 45B, C). Die 2-Buten-Selektivität ist mit nur 36 % vergleichsweise gering (Abb. 45D). Die *n*-C₄-Olefin-Bilanz war in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre sehr gering und betrug lediglich 47 % (Abb. A 16C). Dass der überwiegende Teil des 1-Butens zu Koks reagierte, belegt auch die sehr hohe Wasserstoffmenge (5 mL/min, Abb. A 17C). In Kohlendioxid kam es nicht zu einer solch starken Koksbildung. Der Umsatz fiel innerhalb von 243 min von 64 % auf 9 % (Abb. 45A). Der Kohlendioxid-Umsatz fiel innerhalb der ersten 23 min relativ schnell ab (Abb. A 17D). Durch die Zugabe von Wasser wurde eine Blockade des

Reaktors vermieden. Die 1-Buten-Umsätze waren bei einer Zugabe von 2 % Wasser etwas höher als bei einem Zusatz von 10 % und lagen deutlich über den Umsätzen, die in Kohlendioxid erzielt wurden. Die Butadien-Ausbeuten in Kohlendioxid bei Wasserzugabe waren relativ niedrig und betrugen zu keinem Zeitpunkt mehr als 10 % (Abb. 45B). Die Butadien-Selektivität bei Wasserzugabe betrug stets weniger als 15 %, während sie in Kohlendioxid von 15 % bis auf Werte zwischen 36 % bis 38 % stieg (Abb. 45C). Die 2-Buten-Selektivitäten waren bei Wasserzusatz relativ hoch und rangierten bei Werten um die 80 % (Abb. 45D). In Kohlendioxid sanken die 2-Buten-Selektivitäten von 70 % auf 32 %.

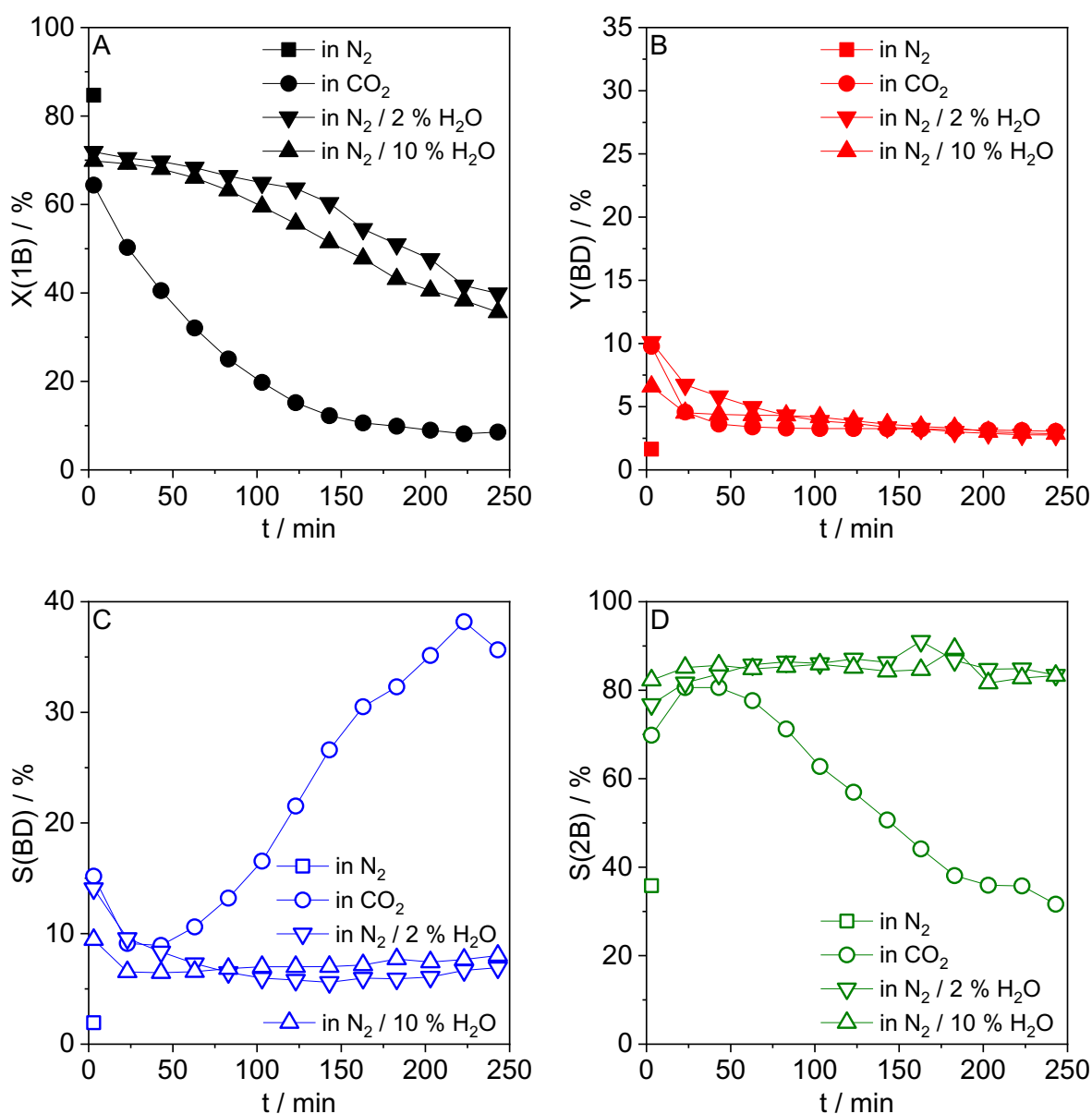


Abb. 45. A) 1-Buten-Umsätze, B) Butadien-Ausbeuten, C) Butadien-Selektivitäten und D) 2-Buten-Selektivitäten an Fe-Mg. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 43.

3.2.5 Deaktivierung und Koksbildung an den eisenfreien und eisenhaltigen Materialien

In Abb. A 19 werden die EPR-Spektren der frischen Proben mit den EPR-Spektren der Proben, die in Kohlendioxid- und wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre getestet wurden, verglichen. Frische Proben von Fe-Al und Fe-Mg-Al zeigen EPR-Signale bei effektiven g-Werten $g' \approx 8,4$; $4,3$; und $2,0$. Das Signal bei $g' \approx 2$ weist auf die Anwesenheit von FeO_x -Clustern hin. Das Signal bei $g' \approx 4,3$ resultiert von Übergängen isolierter Fe(III)-Spezies in gestörter oktaedrischer Koordination (rhomboedrisch oder tetragonal) in Anwesenheit starker Kristallfelder ($D \gg h\nu$, $E/D = 1/3$). Signale mit $g' > 6$ weisen auf die Anwesenheit oktaedrisch koordinierter Fe(III)-Spezies mit großer axialer Störung hin ($D \gg h\nu$, $E = 0$) hin ^[95]. Ein EPR Signal bei $g' \approx 4,3$ wurde im Fe-Mg nicht beobachtet. Hier zeigt das Spektrum der frischen Probe nur ein EPR-Signal bei $g' \approx 2,0$. Die Form des Signals weist darauf hin, dass es durch eine Überlagerung der Signale von zwei verschiedenen Fe(III)-Spezies gebildet wird, die sich in ihrer magnetischen Wechselwirkung unterscheiden ^[104]. Die Intensität der EPR-Signale in den Proben, die in Kohlendioxid- und wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre eingesetzt wurden, ist deutlich kleiner als in den frischen Proben. Als Ursachen hierfür werden die aufgrund der starken Koksbildung geringere tatsächliche Katalysatormenge sowie die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) angenommen. Das Erscheinen von Fe(III)-Signalen in allen für die Dehydrierung eingesetzten Proben zeigt, dass sowohl in Kohlendioxid- als auch in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre keine vollständige Reduktion der vorhandenen Fe(III)-Spezies stattfand. Gründe hierfür könnten eine sehr schnelle Koksbildung sowie die Nichtteilnahme der sich im Volumen befindenden Fe(III)-Spezies an der Dehydrierungsreaktion sein.

Die frischen und gebrauchten Eisenkatalysatoren wurden zusätzlich mittels XPS untersucht. Die Fe 2p Spektren sind in Abb. A 20, Abb. A 21 und Abb. A 22 dargestellt. Die charakteristischen Satelliten bei 719,5 eV und 734,0 eV zeigen an, dass in frischem Fe-Al Fe(III) die vorherrschende Eisenspezies darstellt (Abb. A 20) ^[105]. Es tritt möglicherweise in Form von Fe_2O_3 auf. Die Satelliten sind nach der 1-Buten-Dehydrierung in wasserfreier Stickstoff- und Kohlendioxid-Atmosphäre nicht mehr identifizierbar. Stattdessen weist das Signal bei 711,8 eV Schultern bei 709,8 eV und etwa 714 eV auf. Dies deutet auf das Vorhandensein von Fe(II) hin, welches möglicherweise in der Form von Fe_3O_4 vorliegt ^[105]. Es fällt auf, dass die Spektren des gebrauchten Fe-Al ein stärkeres Rauschen aufweisen als das Spektrum des frischen

Fe-Al. Ein Grund dafür ist, dass die gebrauchten Proben teilweise von Koks bedeckt sind und somit weniger Eisen für die Messung zur Verfügung steht (Tab. 8).

Die Satelliten bei 719,5 eV und 733,3 eV, welche die Anwesenheit von Fe(III) anzeigen, sind auch bei frischem Fe-Mg-Al identifizierbar (Abb. A 21). Das Rauschen bei den gebrauchten Proben war allerdings so stark, dass hier keine sicheren Aussagen über die Oxidationszustände des Eisens getroffen werden können. Frisches Fe-Mg zeigt ebenfalls ein charakteristisches Spektrum von Fe(III) bei 719,5 eV und 733,5 eV (Abb. A 22). Fe-Mg, welches für 15 min 1-Buten in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre ausgesetzt war, weist zu wenig Eisen an der Oberfläche auf, um dessen Oxidationszustand zu bestimmen. Das in Kohlendioxid getestete Material zeigt noch Signale von Fe(III) und schwache Signale bei 716,6 eV sowie 729,8 eV, welche Fe(II) zugeordnet werden ^[105]. In keinem der hier dargestellten Spektren der drei verschiedenen Eisenkatalysatoren wurden Signale von Eisencarbiden gefunden, welche bei relativ niedrigen Bindungsenergien zu erwarten gewesen wären ^[106].

Neben Eisen waren auch weitere Elemente im XPS sichtbar, deren Anteile an der Oberflächenzusammensetzung sich durch die Reaktion veränderten (Tab. 8). Die Anteile von Aluminium, Sauerstoff und Eisen verringerten sich bei Fe-Al durch den Einsatz bei der Dehydrierung. Dafür stieg der Anteil von Kohlenstoff von 10 % auf 46 % bzw. 51 %. Der Oberflächenanteile von Aluminium, Sauerstoff und Eisen verringern sich durch die Reaktion in Stickstoff-Atmosphäre in ähnlichem Maße wie durch die Reaktion in Kohlendioxid-Atmosphäre. Daraus wird geschlossen, dass die Verteilung des Kokes auf beiden gebrauchten Proben in etwa gleich ist. Bei Fe-Mg-Al stieg der Oberflächenanteil des Kohlenstoffes durch die Dehydrierungsreaktion von 12 % auf 59 % bzw. 55 %. Mit Blick auf den Rückgang der Oberflächenanteile von Magnesium, Aluminium, Sauerstoff und Eisen in Stickstoff- und Kohlendioxid-Atmosphäre wird auch hier darauf geschlossen, dass die Koksverteilung auf beiden gebrauchten Proben in etwa gleich ist. Es fällt auf, dass vor allem die Anteile von Magnesium nach den Versuchen viel kleiner als beim frischen Katalysator waren. Demnach scheint sich der Kohlenstoff bevorzugt auf diesem Element abgelagert zu haben. Die Oberflächenanteile des Eisens von frischem und in Kohlendioxid getestetem Fe-Mg sind mit 2,15 % und 1,36 % vergleichsweise hoch. Bei Fe-Mg, welches in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre getestet wurde, war der Eisenanteil hingegen mit nur 0,21 % am geringsten. Hier war die Oberfläche auch am stärksten mit Kohlenstoff bedeckt, dass einen Anteil von 76 % ausmacht. Auch der Fe-Mg,

welches in Kohlendioxid getestet wurde, wies mit 56 % einen größeren Kohlenstoffanteil als die frische Probe auf.

Tab. 8. Oberflächenzusammensetzung der Eisenkatalysatoren vor und nach der Reaktion in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre bzw. Kohlendioxid (Versuchsdauer 4 h).

Katalysator	Mg (at%)	Al (at%)	O (at%)	Fe (at%)	C (at%)
Fe-Al fr.	-	33,84	53,05	1,10	10,19
Fe-Al gebr. gebr. (N ₂)	-	21,94	31,29	0,42	45,94
Fe-Al gebr. (CO ₂)	-	20,30	27,80	0,46	51,43
Fe-Mg-Al fr.	25,26	8,90	50,17	0,93	12,38
Fe-Mg-Al gebr. (N ₂)	4,45	7,65	27,56	0,62	59,21
Fe-Mg-Al gebr. (CO ₂)	6,13	8,07	30,03	0,62	54,59
Fe-Mg fr.	28,11	-	50,12	2,15	14,64
Fe-Mg gebr. (N ₂) ^{a)}	10,27	-	13,67	0,21	75,54
Fe-Mg gebr. (CO ₂)	9,42	-	31,57	1,36	55,75

a) Wert bezieht sich auf eine Versuchsdauer von 15 min.

Die eisenfreien und eisenhaltigen Proben aus der Dehydrierung in wasserfreier Stickstoff- und Kohlendioxid-Atmosphäre wurden thermogravimetrisch analysiert. Der Massenverlust der Proben, welcher zwischen 200 °C und 700 °C in Luft aufgezeichnet wurde, wurde vollständig auf die Verbrennung von Koks zurückgeführt. Der Einfluss der Massenzunahme durch die Reoxidation von Eisenoxiden wurde dabei vernachlässigt. Die Koksmasse auf 100 mg Katalysator wurde aus den TGA-Daten berechnet (Abb. 46).

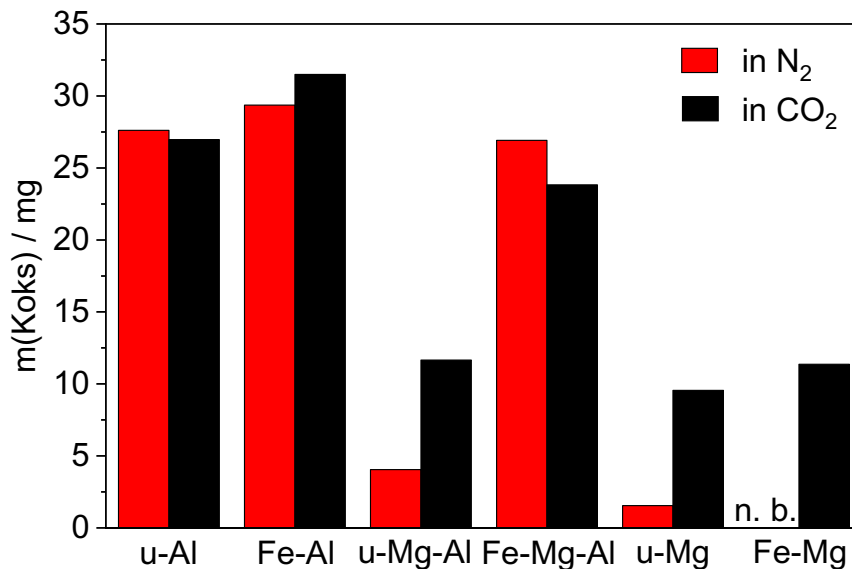


Abb. 46. Koksmasse auf 100 mg Material nach dem vierstündigen Einsatz in der Dehydrierung von 1-Buten in wasserfreier Stickstoff- und Kohlendioxid-Atmosphäre. Daten wurden anhand der TGA-Ergebnisse ermittelt.

Vergleichbar hohe Koksmassen (27 mg bis 31 mg) wurden an u-Al und Fe-Al gebildet. Die Atmosphäre (Stickstoff und Kohlendioxid) übte dabei nur einen geringen Einfluss auf die Koksmenge aus. Bei u-Mg-Al wurde in Stickstoff deutlich weniger Koks gebildet als in Kohlendioxid. Ferner sind die Koksmassen auf u-Mg-Al erheblich geringer als die auf Fe-Mg-Al. In Stickstoff getestetes Fe-Mg-Al enthielt 26 mg Koks, das in Kohlendioxid getestete Material 23 mg. Die geringste Koksmenge wurde auf u-Mg in Stickstoff gebildet (< 2 mg). In Kohlendioxid entstand auf u-Mg deutlich mehr Koks (10 mg). Die Koksmengen auf u-Mg und Fe-Mg in Kohlendioxid unterschieden sich nur geringfügig voneinander. Aufgrund der bereits erwähnten Blockade des Reaktors im Stickstoff-Strom enthält Abb. 46 für Fe-Mg nur den Wert des Kohlendioxid-Versuchs. Um zu ermitteln, welche Art von Koks zur Blockade des Reaktors geführt hatte, wurden SEM-Aufnahmen von Fe-Mg angefertigt (Abb. 47). Auf den Bildern sind Koksfilamente mit Durchmessern von etwa 21 nm bis 23 nm zu sehen, welche sich auf den bereits in Abb. 37C gezeigten Strukturen befinden.

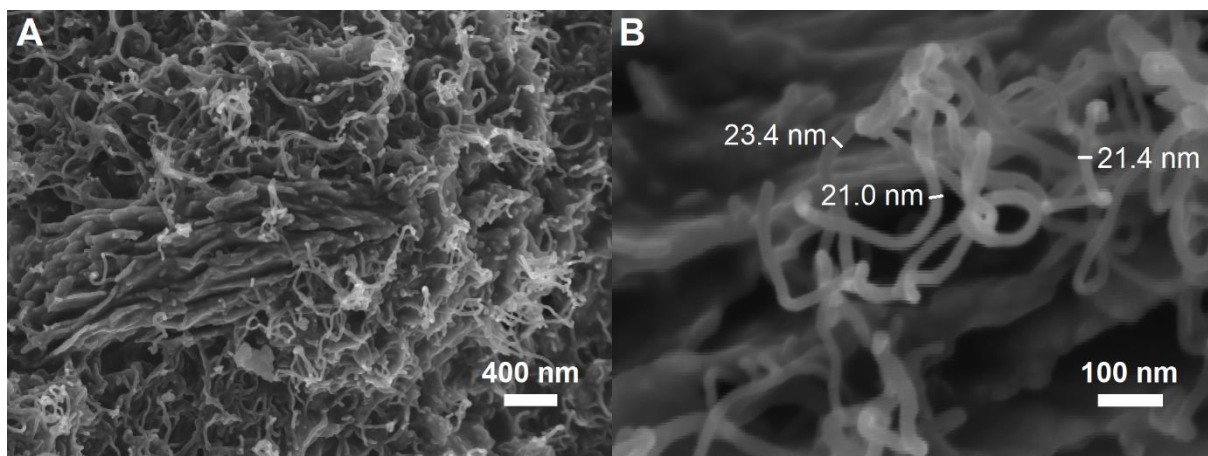


Abb. 47. SEM-Aufnahmen von Fe-Mg, welches für 12 min dem 1-Buten in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre ausgesetzt war.

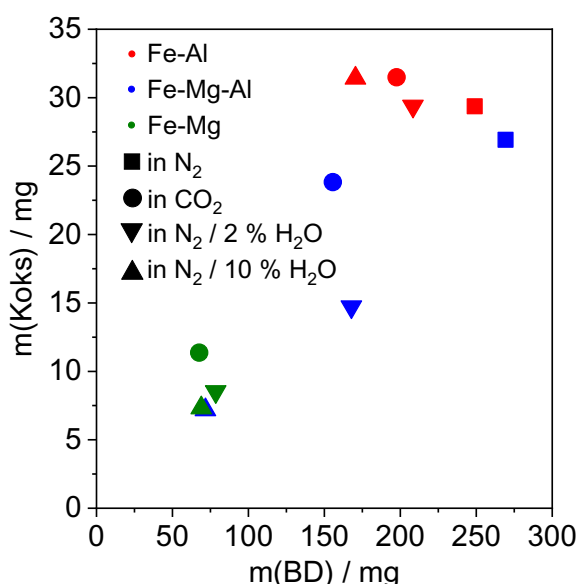


Abb. 48. Auftragung der Butadien-Masse gegen die Koksmasse. Die Werte beziehen sich auf eine Versuchsdauer von 4 h.

Abb. 48 und Tab. 9 stellen die Koksmassen auf den drei Eisenkatalysatoren in einen Zusammenhang mit den Butadien-Massen, welche innerhalb der Versuchsdauer von 4 h gebildet wurden. Es scheint ein grober Zusammenhang zwischen beiden Größen zu bestehen, wonach die Masse des produzierten Koks mit einer Zunahme der Butadien-Masse steigt (Abb. 48). So erzeugte Fe-Mg in Kohlendioxid- und wasserhaltiger Stickstoff-Atmosphäre am wenigsten Butadien und Koks.

Fe-Mg-Al und Fe-Al bildeten in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre 269 mg bzw. 259 mg am meisten Butadien und mit Massen von 27 mg bzw. 29 mg auch relativ viel Koks. Die Koksmasse auf Fe-Al wird durch Veränderungen der Reaktionsbedingungen kaum beeinflusst. Dafür ändert sich jedoch das Massenverhältnis m_{BD}/m_{Koks} mit der Zusammensetzung der Atmosphäre (Tab. 9). Bei Fe-Al ist das Verhältnis am höchsten in Abwesenheit von Kohlendioxid und Wasser. Bei Fe-Mg-Al führt lediglich die Anwesenheit von Kohlendioxid zu einer Verringerung von m_{BD}/m_{Koks} . Werden der Stickstoff-Atmosphäre 2 % Wasser zugemischt, erhöht sich m_{BD}/m_{Koks} sogar leicht. Bei Fe-Mg ist m_{BD}/m_{Koks} höher in wasserhaltiger Stickstoff-Atmosphäre als in Kohlendioxid.

Tab. 9. Massenverhältnisse m_{BD}/m_{Koks} bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Die Werte beziehen sich auf eine Versuchsdauer von 4 h.

Atmosphäre	Fe-Al	Fe-Mg-Al	Fe-Mg
N ₂	8,5	10,0	-
CO ₂	6,3	6,5	6,0
N ₂ / 2 % H ₂ O	7,1	11,4	9,2
N ₂ / 10 % H ₂ O	5,4	10,0	9,4

3.2.6 Diskussion der Ergebnisse zu den eisenfreien und eisenhaltigen Katalysatoren

Die Ergebnisse der Charakterisierung von Fe-Al, Fe-Mg-Al und Fe-Mg zeigen, dass die drei Materialien ähnlich hohe Eisengehalte aufweisen (Tab. 7). Das Eisen liegt nach der Synthese in allen drei Katalysatoren vorwiegend als Fe(III) vor (Tab. 7, Abb. A 20, Abb. A 21, Abb. A 22, Abb. A 19). Dies ist naheliegend, da eine Kalzinierung in Luft bei 600 °C den letzten Syntheseschritt darstellte. Bei Fe-Al bilden die Eisenspezies Agglomerate mit einem Durchmesser von etwa 1 nm (Abb. 35B). Daneben verfügt Fe-Al auch über oligomere und isolierte Eisenspezies (Abb. 39A, Abb. A 19). Bei Fe-Mg-Al sind die Eisenspezies zum Teil atomar verteilt (Abb. 36B, Abb. 39A). Das Material besitzt jedoch auch agglomerierte Eisenspezies (Abb. 39A, Abb. A 19). Fe-Mg weist ebenfalls atomar verteilte Eisenspezies (Abb. 37B, Abb. 39A) auf. Ferner besitzt es oligomere Eisenspezies (Abb. 39A, Abb. A 19) sowie eine kristalline, eisenhaltige Phase, bei der es sich vermutlich um $MgFe_2O_4$ handelt (Abb. 38). Fe-Mg weist auch Bereiche auf, die frei von Eisenspezies sind (Abb. A 14). Die Unterschiede in der Morphologie (Abb. 34, Abb. 37) und Phasenzusammensetzung (Abb. 38) sind Ergebnis der in der Synthese verwendeten Ausgangsmaterialien und angewendeten Methoden.

Mit u-Al wurden in Stickstoff relativ hohe Butadien-Ausbeuten erzielt (Abb. 41A). Die nicht-oxidative Dehydrierung des 1-Butens^[107] sowie die Koksbildung^{[56] [57]} finden an den Lewis-sauren Zentren des Al_2O_3 statt. Rodemerck *et al.* zeigten, dass während der nicht-oxidativen Dehydrierung von Isobutan die Anzahl koordinativ ungesättigter, Lewis-saurer Al-Zentren (bezeichnet als Al_{cus}) erhöht^[107]. Dies geschehe, so die Autoren, durch die Desorption stark gebundener OH-Gruppen in Form von Wasser bei Temperaturen über 550 °C. Es wird ferner diskutiert, dass sich bildende, graphitartige Strukturen die nicht-oxidative Dehydrierung unterstützen^[108]. Dies könnten die Gründe für den zeitweisen bzw. steten Anstieg der Butadien-Ausbeute in Stickstoff bzw. Kohlendioxid sein. Der Einsatz von Kohlendioxid vermindert die Butadien-Ausbeute an

u-Al (Abb. 41A). Mögliche Gründe hierfür sollen später diskutiert werden. Sowohl in Stickstoff als auch in Kohlendioxid wurde 1-Buten hauptsächlich zu 2-Buten umgesetzt (Abb. 41B). Die Isomerisierung findet wie bereits erwähnt an Brønsted-sauren Zentren statt ^[61].

Die Butadien-Ausbeuten an u-Mg-Al und u-Mg waren nach der frühen Phase der Versuche in Kohlendioxid etwas höher als in Stickstoff, aber insgesamt sehr gering (Abb. 42A, C). Wie genau Kohlendioxid die Butadien-Produktion erhöhen konnte, ist unklar. Es ist lediglich anzunehmen, dass die hohe Basizität der Materialien (Abb. 40) die Dehydrierung geringfügig unterstützt. Die Verkokung der Materialien war in Kohlendioxid stärker als in Stickstoff (Abb. 46). Dies könnte zum einen daran liegen, dass die Butadien-Produktion in Kohlendioxid geringfügig höher war als in Stickstoff. Zum anderen könnte die Azidität der basischen Materialien durch die Adsorption von Kohlendioxid angestiegen sein, was möglicherweise die Verkokung unterstützt haben könnte ^[42]. Die stärkere Verkokung ist mutmaßlich für die Verminderung der 1-Buten-Umsätze in Kohlendioxid-Atmosphäre mit fortschreitender Versuchsdauer verantwortlich (Abb. 42A, C). Die Hauptprodukte u-Mg-Al und u-Mg war ebenfalls 2-Buten (Abb. 41B, Abb. 42B, D), dass an mittel- und starkbasischen Zentren gebildet werden kann ^[109].

Die Butadien-Ausbeuten an Fe-Al, Fe-Mg-Al bzw. Fe-Mg waren zu Beginn der Reaktion (und zum Teil über die volle Dauer der Dehydrierungsversuche) höher als an u-Al, u-Mg-Al bzw. u-Al. Der Grund hierfür ist die katalytische Wirkung der aktiven Eisenspezies, welche vor Beginn der Reaktion, wie bereits erwähnt, vorwiegend als Fe(III) vorlagen. Beim Kontakt mit dem Reaktionsgemisch wurde ein Teil des Fe(III) zu Fe(II) reduziert (Abb. A 19, Abb. A 20, Abb. A 22). Die Daten der TPR stützen diese Aussage (Abb. 39B, Tab. 7). Ein gewisser Teil der Fe(III)-Spezies, die sich im Volumen der Katalysatoren befanden, wurden wahrscheinlich nicht reduziert. Aus der Literatur geht hervor, dass sowohl Fe(III)- als auch Fe(II)-Spezies ^[21] und wohlmöglich auch Fe ^[40] Dehydrierungsreaktionen katalysieren.

In Kohlendioxid waren sowohl die Katalysatoraktivität als auch die Butadien-Produktion an Fe-Al (Abb. 43) und Fe-Mg-Al (Abb. 44) geringer als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre. Obwohl es in dieser Arbeit nicht nachgewiesen wurde, ist es doch anzunehmen, dass es bei der Dehydrierung in Kohlendioxid-Atmosphäre zur Bildung von Wasser kommt. Schließlich wurden Kohlendioxid-Umsätze sowie die Bildung von Kohlenmonoxid verzeichnet (Abb. A 17). Somit ist es nicht ohne weiteres

möglich, die Wirkung von Kohlendioxid auf das Katalysatorverhalten isoliert zu betrachten. Gleichzeitig leitete sich daraus der Verdacht ab, dass der negative Einfluss des Einsatzes von Kohlendioxid auf das Katalysatorverhalten zu einem gewissen Anteil auf das Wasser zurückgeführt werden kann, welches bei der RWGS entsteht. Diese Hypothese wird von der Tatsache gestützt, dass die Einleitung von Wasserdampf in einen Kohlendioxid-freien Strom bei der Testung von Fe-Al und Fe-Mg-Al einen ähnlichen Effekt auf das Katalysatorverhalten hatte wie die Verwendung von Kohlendioxid.

Liu *et al.* hatten angenommen, dass *iso*-Butan mit Kohlendioxid an basischen Zentren um Adsorptionsplätze konkurriere, wodurch der *iso*-Butan-Umsatz vermindert werde ^[46]. Krylov *et al.* erwähnten, dass Kohlendioxid an basischen Alkali- und Erdalkali-Systemen Carbonate bilde, was sich negativ auf das Katalysatorverhalten auswirke ^[39]. Allerdings hatte keine der beiden Gruppen die Rolle des Wassers auf die Reaktion in Kohlendioxid untersucht. Dies gilt auch für Michorczyk *et al.*, die Propan an Fe₂O₃/Al₂O₃ und Fe₂O₃-MgO dehydrierten ^[98] sowie für Oishi *et al.*, die für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol Mg₃Al_{0,5}Fe_{0,5}O_{4,5} als Katalysator verwendeten ^[94]. Liaw *et al.* untersuchten die Rolle des Wassers bei der oxidativen Dehydrierung von *n*-Buten mit Sauerstoff an Fe₂O₃ und FeOOH bei 300 °C ^[110]. Sie berichten, dass Wasser die Oberfläche der Eisenphase hydroxyliere. Die durch die Hydroxylierung erhöhte Sauerstoffdichte und die Tatsache, dass die Hydroxyfunktionen beweglicher sei als der Gittersauerstoff, begünstige die Abstraktion des Wasserstoffes vom *n*-Buten. Obwohl sich die Konkurrenz zwischen Wasser und dem *n*-Buten um Adsorptionsplätze einen negativen Effekt auf die Dehydrierung ausübe, fördere die Beimischung von Wasser zum *n*-Buten die Butadienbildung. Bei der von Jung *et al.* durchgeführten, oxidativen Dehydrierung von *n*-Buten mit Sauerstoff an Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁ bei 420 °C sank die Katalysatoraktivität ab einem *n*-Buten-Dampf-Verhältnis von >15, was auf Verringerung der Kontaktzeit von *n*-Buten an den aktiven Zentren durch Wasser zurückgeführt wurde ^[111].

Aus den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen sowie der zitierten Literatur leitet sich folgende Annahme ab: In Kohlendioxid-Atmosphäre konkurrieren neben Kohlendioxid auch das bei der RWGS bzw. der oxidativen Dehydrierung entstandene Wasser mit dem 1-Buten um Adsorptionsplätze auf der frischen Katalysatoroberfläche. Aufgrund der Konkurrenzsituation ist die Menge des an den frischen Katalysatoroberflächen von Fe-Al und Fe-Mg-Al gebundenen 1-Butens in

Kohlendioxid-Atmosphäre geringer als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre. Dies könnte erklären, warum die anfänglichen 1-Buten-Umsätze in Gegenwart von Kohlendioxid geringer waren als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre (Abb. 43A, Abb. 44A). Gleichzeitig verkürzt sich durch die Konkurrenzsituation die Kontaktzeit des 1-Butens mit der Oberfläche. Dass die Doppelbindungs-Isomerisierung, wie schon erwähnt, schneller abläuft als die Dehydrierung ^[55], könnte die erstgenannte Reaktion gegenüber der letztgenannten Reaktion begünstigen. Dies könnte erklären, weshalb die anfänglichen Butadien-Selektivitäten (Abb. 43C, Abb. 44C) und -Ausbeuten (Abb. 43B, Abb. 44B) in Kohlendioxid-Atmosphäre niedriger und die anfänglichen 2-Buten-Selektivitäten (Abb. 43D, Abb. 44D) höher waren als in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre.

Mit fortschreitender Reaktionszeit verringerten sich die 1-Buten-Umsätze an den Eisenkatalysatoren (Abb. 43A, Abb. 44A, Abb. 45A). Dies wird hauptsächlich auf die Bildung von Koks zurückgeführt, welches mit zunehmender Versuchsdauer immer größere Bereiche der Katalysatoroberflächen bedeckt und somit deaktiviert. Die Bilanz der *n*-C₄-Olefine deutet darauf hin, dass die Koksentstehung gerade zu Beginn der Versuche, bei denen anfangs relativ viel Butadien gebildet wird, am stärksten ist (Abb. A 16). Eine frühe und starke Koksbildung wirkt sich vermutlich auch negativ auf die Entwicklung der Butadien-Selektivitäten in der frühen Phase der Versuche aus. So wurde beobachtet, dass die Butadien-Selektivitäten an Fe-Al und Fe-Mg-Al in dem betreffenden Zeitraum fielen (Abb. 43C, Abb. 44C). Dadurch stieg gleichzeitig die Menge des für die Isomerisierung zu Verfügung stehenden 1-Butens, was zum Anstieg der 2-Buten-Selektivitäten geführt haben könnte (Abb. 43D, Abb. 44D). Obwohl vermutet wird, dass die Boudouard-Reaktion an Eisenkatalysatoren zu Beginn der Reaktion durchaus ablaufen kann (Abb. A 8, Abb. A 12), scheint sie an Fe-Al und Fe-Mg-Al bezogen auf die gesamte Dauer des Experiments kaum einen Einfluss auf die Koksbildung auszuüben. Vielmehr wirkt sich der Einsatz des Kohlendioxids bei Fe-Al und Fe-Mg-Al sogar nachteilig auf das Verhältnis m_{BD}/m_{Koks} aus (Tab. 9).

Es stellt sich die Frage, weshalb die Butadien-Selektivitäten an Fe-Al und Fe-Mg-Al in Gegenwart von Kohlendioxid und Wasser mit fortschreitender Reaktionszeit stiegen. Generell können Anstiege der Olefin-Selektivitäten durch eine Veränderung des Oxidationszustandes des Eisens herbeigeführt werden. So ist bekannt, dass Fe₃O₄ selektiver dehydriert als Fe₂O₃ ^{[112] [40] [113]}. Die Vermutung, dass der Großteil der Fe(II)-Spezies bereits zu Beginn der Versuche gebildet wird, spricht wohlmöglich dagegen,

dass dies der Grund für den steten Anstieg der Butadien-Selektivität (und den Abfall der 2-Buten-Selektivität) sein könnte. In der Literatur wird diskutiert, dass auch Koks durch die Blockade von Zentren, an denen Nebenreaktionen stattfinden oder durch die Bildung aktiver Zentren die Produktselektivität erhöhen kann ^[114]. Inwiefern diese Prozesse an den hier vorgestellten Systemen ablaufen und ob sie durch Kohlendioxid und Wasser beeinflusst werden, kann anhand der vorliegenden Daten nicht beantwortet werden.

An Fe-Mg kam es in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre zur starken Bildung filamentartiger Kohlenstoff-Ablagerungen (Abb. 47). Aus der Literatur ist bekannt, dass dem Fe-Mg ähnliche Materialien zur Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzt werden ^[115] ^[116]. Der Mechanismus, welcher der Bildung solcher Strukturen zugrunde liegt, läuft wie folgt ab: Oxidisches Eisen wird unter Reaktionsbedingungen zu Eisencarbiden reduziert ^[106]. Die betreffenden Eisenspezies sind wohlmöglich weniger durch das MgO stabilisiert ^[112] (vgl. Signalschulter bei 620 °C, Abb. 39B). Die Carbide katalysieren die vollständige Dehydrierung der Alkene zu Wasserstoff und Kohlenstoff. Letzterer wird temporär im Eisencarbid gebunden, bevor er in Abhängigkeit von der Morphologie der Carbid-Partikel freigesetzt wird ^[117]. Kohlendioxid und Wasserzusatz verhinderten eine massive Verkokung des Katalysators, wobei die Butadien-Produktion niedriger blieb als an Fe-Al und Fe-Mg-Al (Abb. 45B, Abb. 48, Tab. 9). Die Dehydrierung von 1-Buten an MgO-geträgertem Eisenoxid in 30 %iger Stickstoff-Atmosphäre wurde bereits von Stobbe *et al.* durchgeführt ^[112]. In einem 20-stündigen Dehydrierungsversuch wurden bei 600 °C Butadien-Ausbeuten zwischen 18 % und 13 % erreicht. Die Ergebnisse sind jedoch durch die niedrige WHSV und die unterschiedliche Berechnung der Butadien-Selektivitäten- und Ausbeuten nur schwer mit den hier dargestellten Werten vergleichbar.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Erstmals wurde $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ in der Dehydrierung von 1-Buten in Gegenwart von Kohlendioxid getestet. Die eingesetzten Katalysatoren wiesen verschiedene VO_x -Strukturen auf und unterschieden sich zum Teil in ihrer VO_x -Beladung. Die Katalysatoren deaktivierten mit fortschreitender Reaktionszeit aufgrund der Koksbildung. Im Einklang mit der Literatur zeigte sich, dass eine feine Verteilung des VO_x die Butadien-Produktion begünstigt. Ferner dehydrieren isolierte VO_x -Zentren das 1-Buten effizienter als polymerisierte VO_x -Spezies. Während der Dehydrierung wurde das VO_x reduziert. Nicht-selektive Sauerstoffspezies im hoch oxidierten VO_x , die zu Beginn der Versuche umgesetzt wurden, sind mutmaßlich für eine starke Koksbildung und hohe Ausbeuten von Cracking-Produkten verantwortlich. Der fortschreitende Reduktionsgrad des VO_x sorgte vermutlich für eine Zunahme der Azidität der Katalysatoren und damit steigende 2-Buten-Ausbeuten. In einem Vergleichsexperiment, bei dem die Dehydrierung in Inertgas durchgeführt wurde, war die Butadien-Produktion geringer und die gebildete Koksmasse höher als in Gegenwart von Kohlendioxid. Kohlendioxid wirkt sich demnach positiv auf die Dehydrierung von 1-Buten an $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ aus.

Ferner wurden drei verschiedene Eisenkatalysatoren in der Dehydrierung von 1-Buten in Gegenwart und in Abwesenheit von Kohlendioxid getestet. Es zeigten sich zwischen den verwendeten Materialien deutliche Unterschiede im Katalysatorverhalten. Durch Vergleichsexperimente konnte gezeigt werden, dass die Butadien-Produktion an zwei der drei getesteten Katalysatoren in Kohlendioxid geringer war als in Inertgas. Dieser Effekt war bei dem basischen Material erheblich ausgeprägter als beim weniger basischen Aluminiumoxid-geträgerten Katalysator. Weitere Experimente legen nahe, dass dieser Effekt nicht nur, wie in der Literatur beschrieben, durch die Carbonatbildung an basischen Zentren, sondern auch durch die Adsorption von Wasser an der Katalysatoroberfläche hervorgerufen wird. Das Wasser wird höchstwahrscheinlich in Gegenwart von Kohlendioxid über die Rückreaktion der Kohlenmonoxid-Konvertierung gebildet. Die Deaktivierung der Katalysatoren wird auf die Verkokung zurückgeführt. Die zeitlichen Änderungen des Verhaltens der Katalysatorsysteme während der Dehydrierungsexperimente konnten nicht vollständig erklärt werden.

Die Nutzung von Kohlendioxid bei der Dehydrierung von 1-Buten bleibt auch in Zukunft ein interessantes Forschungsgebiet, auf dem weitere Neuerungen zu erwarten sind.

Insbesondere durch Modifikationen bereits getesteter Katalysatorsysteme, wie VO_x/SBA-15, könnten beispielsweise die Kohlendioxid-Aktivierung oder die Butadien-Selektivität verbessert werden. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden solche Ansätze bereits bei der Forschung an Aluminiumoxid-geträgerten Eisenkatalysatoren verfolgt. Auch und gerade die Zurückdrängung der Koksbildung und Verbesserung der Katalysatorstabilität bleibt ein attraktives Forschungsziel. Ein weiteres Betätigungsfeld ist die vollständige Aufklärung der Reaktionsmechanismen der oxidativen und der nicht-oxidativen Dehydrierung. Noch immer sind diese Reaktionen nicht für alle Katalysatorsysteme im Detail verstanden, weshalb weitere Studien hierzu erforderlich sind. Ferner legt diese Arbeit nahe, dass auch der Einfluss des bislang wenig beachteten Wassers auf die Katalysatoren, welche zur Dehydrierung von leichten Alkanen und Buten genutzt werden, mehr Beachtung finden sollte.

5 Literaturverzeichnis

- [1] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, A. J. Vorholt, *Einführung in die Technische Chemie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2016**.
- [2] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, *Winnacker-Kühler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 1: Methodische Grundlagen*, 5. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [3] G. J. Hutchings, J. C. Védrine, Heterogeneous Catalyst Preparation in *Basic Principles in Applied Catalysis* (Hrsg.: M. Baerns), Springer-Verlag, Berlin, **2004**, 215–258.
- [4] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, Heterogeneous Catalysts and Solid Catalysts in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- [5] M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, *Catalysts* **2015**, 5, 145–269.
- [6] S. Solomon, G.-K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 1704–1709.
- [7] S. Sippel, N. Meinshausen, E. M. Fischer, E. Székely, R. Knutti, *Nat. Clim. Change* **2020**, 10, 35–41.
- [8] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43–81.
- [9] R. E. Blankenship, *Molecular mechanisms of photosynthesis*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New Jersey, **2014**.
- [10] M. Dilla, R. Schlögl, J. Strunk, *ChemCatChem* **2017**, 9, 696–704.
- [11] D. Qin, Y. Zhou, W. Wang, C. Zhang, G. Zeng, D. Huang, L. Wang, H. Wang, Y. Yang, L. Lei, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 19156–19195.
- [12] D. Mukherjee, S.-E. Park, B. M. Reddy, *J. CO₂ Util.* **2016**, 16, 301–312.
- [13] B. Yan, L. Wang, B. Wang, F. Alam, Z. Xiao, J. Li, T. Jiang, *Appl. Catal. A-Gen.* **2018**, 572, 71–79.
- [14] M. B. Ansari, S.-E. Park, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9419–9437.
- [15] S. Sato, M. Ohhara, T. Sodesawa, F. Nozaki, *Appl. Catal. A-Gen.* **1988**, 37, 207–215.
- [16] S. T. Rahman, J.-R. Choi, J.-H. Lee, S.-J. Park, *Catalysts* **2020**, 10, 1075.
- [17] T. Otroshchenko, G. Jiang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 473–527.
- [18] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, *J. Catal.* **2003**, 218, 104–110.

- [19] K. Saito, K. Okuda, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3845–3854.
- [20] T. Wang, L. Qi, H. Lu, M. Ji, *J. CO₂ Util.* **2017**, *17*, 162–169.
- [21] V. R. B. Gurram, S. S. Enumula, K. S. Koppadi, R. R. Chada, D. R. Burri, S. R. R. Kamaraju, *Catal. Commun.* **2019**, *118*, 1–4.
- [22] G.-Q. Yang, H. Wang, T. Gong, Y.-H. Song, H. Feng, H.-Q. Ge, H.-b. Ge, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, *J. Catal.* **2019**, *380*, 195–203.
- [23] Y. Li, J. Su, F. Yu, X. Yan, D. Pan, R. Li, Y. Yang, *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *257*, 123773.
- [24] X. Zhang, Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO₂ as Oxidant over CoO_x Supported on MgAl₂O₄ Spinel: Preparation, Characterization and Catalytic Performance in *Advances in CO₂ Conversion and Utilization* (Hrsg.: Y. H. Hu), American Chemical Society, **2010**, 103–124.
- [25] T. Lei, Y. Cheng, C. Miao, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *Fuel Process. Technol.* **2018**, *177*, 246–254.
- [26] T. A. Bugrova, V. V. Dutov, V. A. Svetlichnyi, V. C. Corberán, G. V. Mamontov, *Catal. Today* **2019**, *333*, 71–80.
- [27] P. Taghavinezhad, M. Haghighi, R. Alizadeh, *Res. Chem. Intermediat.* **2019**, *45*, 1907–1927.
- [28] M. H. Jeong, J. Sun, G. Young Han, D. H. Lee, J. W. Bae, *Appl. Catal. B-Environ.* **2020**, *270*, 118887.
- [29] K. Nakagawa, C. Kajita, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Suzuki, *Catal. Today* **2003**, *84*, 149–157.
- [30] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 201–205.
- [31] F. Zhang, R. Wu, Y. Yue, W. Yang, S. Gu, C. Miao, W. Hua, Z. Gao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *145*, 194–199.
- [32] D. Yun, J. Baek, Y. Choi, W. Kim, H. J. Lee, J. Yi, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1952–1959.
- [33] P. Michorczyk, P. Kuśtrowski, A. Kolak, M. Zimowska, *Catal. Commun.* **2013**, *35*, 95–100.
- [34] I. Ascoop, V. V. Galvita, K. Alexopoulos, M.-F. Reyniers, P. Van Der Voort, V. Bliznuk, G. B. Marin, *J. Catal.* **2016**, *335*, 1–10.
- [35] Z.-F. Han, X.-L. Xue, J.-M. Wu, W.-Z. Lang, Y.-J. Guo, *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 1099–1109.

- [36] E. Nowicka, C. Reece, S. M. Althahban, K. M. H. Mohammed, S. A. Kondrat, D. J. Morgan, Q. He, D. J. Willock, S. Golunski, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *ACS Catal.* **2018**, 8, 3454–3468.
- [37] Y. Gao, X. Jie, C. Wang, R. M. Jacobs, W. Li, B. Yao, J. R. Dilworth, T. Xiao, P. P. Edwards, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 12645–12656.
- [38] P. Djinić, J. Zavašnik, J. Teržan, I. Jerman, *Catal. Lett.* **2021**, 1–17.
- [39] O. Krylov, A. K. Mamedov, S. Mirzabekova, *Catal. Today* **1995**, 24, 371–375.
- [40] H. Shimada, T. Akazawa, N.-o. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal. A-Gen.* **1998**, 168, 243–250.
- [41] B. Yan, L. Wang, B. Wang, Q. Chen, C. Liu, J. Li, T. Jiang, *React. Chem. Eng.* **2020**, 5, 2101–2108.
- [42] J. Ogonowski, E. Skrzyńska, *Catal. Lett.* **2008**, 121, 234–240.
- [43] R. Yuan, Y. Li, H. Yan, H. Wang, J. Song, Z. Zhang, W. Fan, J. Chen, Z. Liu, Z. Liu, *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 1329–1336.
- [44] G. Sun, Q. Huang, S. Huang, Q. Wang, H. Li, H. Liu, S. Wan, X. Zhang, J. Wang, *Catalysts* **2016**, 6, 41.
- [45] C. Wei, F. Xue, C. Miao, Y. Yue, W. Yang, W. Hua, Z. Gao, *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 1619–1626.
- [46] B. Liu, H. Zhao, J. Yang, J. Zhao, L. Yan, H. Song, L. Chou, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 531, 147219.
- [47] S. Ge, C. Liu, S. Zhang, Z. Li, *Chem. Eng. J.* **2003**, 94, 121–126.
- [48] F. Uralan, I.-C. Marcu, I. Sandulescu, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2403–2406.
- [49] G. Raju, B. M. Reddy, B. Abhishek, Y.-H. Mo, S.-E. Park, *Appl. Catal. A-Gen.* **2012**, 423, 168–175.
- [50] B. Ajayi, B. R. Jermy, B. Abussaud, S. Al-Khattaf, *J. Porous Mater.* **2013**, 20, 1257–1270.
- [51] G. Raju, B. M. Reddy, S.-E. Park, *J. CO₂ Util.* **2014**, 5, 41–46.
- [52] V. D. B. C. Dasireddy, M. Huš, B. Likozar, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 3291–3302.
- [53] X. Li, B. Yan, S. Yao, S. Kattel, J. G. Chen, T. Wang, *Appl. Catal. B-Environ.* **2018**, 231, 213–223.
- [54] W. Yan, Q. Y. Kouk, J. Luo, Y. Liu, A. Borgna, *Catal. Commun.* **2014**, 46, 208–212.

- [55] W. Yan, J. Luo, Q.-Y. Kouk, J. E. Zheng, Z. Zhong, Y. Liu, A. Borgna, *Appl. Catal. A-Gen.* **2015**, 508, 61–67.
- [56] B. E. Langner, S. Meyer, The Mechanism of Coke Formation in the Reaction of Butadiene on Calcined $\text{NaNH}_4\text{-Y}$ in *Studies in Surface Science and Catalysis. Catalyst Deactivation, Vol. 6* (Hrsg.: B. Delmon, G. F. Froment), Elsevier, Amsterdam, **1980**, 91–102.
- [57] W. G. Appleby, J. W. Gibson, G. M. Good, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1962**, 1, 102–110.
- [58] Y. Gao, B. Wang, B. Yan, J. Li, F. Alam, Z. Xiao, T. Jiang, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2017**, 122, 451–462.
- [59] B. Yan, Y. Gao, B. Wang, X. Fan, F. Alam, J. Li, T. Jiang, *ChemCatChem* **2017**, 9, 1–5.
- [60] B. Yan, B. Wang, L. Wang, T. Jiang, *J. Porous Mater.* **2019**, 26, 1269–1277.
- [61] B. Yan, L. Wang, Q. Chen, H. Dou, C. Liu, J. Li, T. Jiang, *ChemistrySelect* **2020**, 5, 11237–11241.
- [62] B. Gao, Y. Luo, C. Miao, Y. Yue, W. Yang, W. Hua, Z. Gao, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2018**, 34, 609–615.
- [63] W. Yan, Q.-Y. Kouk, S. X. Tan, J. Luo, Y. Liu, *J. CO₂ Util.* **2016**, 15, 154–159.
- [64] X. Song, C. Zhang, Y. Shi, G. Li, *Energy* **2019**, 189, 116145.
- [65] Butadiene. Product Stewardship Guidance Manual, American Chemistry Council, **2019**.
- [66] W. C. White, *Chem.-Biol. Interact.* **2007**, 166, 10–14.
- [67] H.-J. A. Klaus Weissermel, *Industrial Organic Chemistry*, 4. Auflage, WILEY-VCH GmbH Co. KGaA, **2003**.
- [68] T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy* **2006**, 31, 425–451.
- [69] B. V. Vora, *Top. Catal.* **2012**, 55, 1297–1308.
- [70] M. L. Derrien, Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking in *Studies in Surface Science and Catalysis. Catalytic Hydrogenation, Vol. 27* (Hrsg.: L. Cervený), Elsevier, Amsterdam, **1986**, 613–666.
- [71] M. Peplow, *Nature* **2017**, 550, 26–28.
- [72] H. Zabed, J. Sahu, A. Suely, A. Boyce, G. Faruq, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 71, 475–501.

- [73] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degrevé, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7917–7953.
- [74] D. Sun, Y. Li, C. Yang, Y. Su, Y. Yamada, S. Sato, *Fuel Process. Technol.* **2020**, 197, 106193.
- [75] J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, J. A. Dumesic, *Science* **2010**, 327, 1110.
- [76] W. R. H. Wright, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1657–1667.
- [77] J. Lynch, *Chem.-Biol. Interact.* **2001**, 135-136, 147–153.
- [78] D. Richards, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 6, 235–260.
- [79] K. S. W. Sing, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619.
- [80] H. R. Patil, Z. V. P. Murthy, *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, 124, 134–144.
- [81] M. Baltes, K. Cassiers, P. Van Der Voort, B. Weckhuysen, R. Schoonheydt, E. Vansant, *J. Catal.* **2001**, 197, 160–171.
- [82] X. Gao, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1261–1268.
- [83] H. Tian, E. I. Ross, I. E. Wachs, *J. Phy. Chem. B* **2006**, 110, 9593–9600.
- [84] U. Rodemerck, M. Stoyanova, E. V. Kondratenko, D. Linke, *J. Catal.* **2017**, 352, 256–263.
- [85] X. L. Xue, W. Z. Lang, X. Yan, Y. J. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 15408–15423.
- [86] H. Bosch, B. J. Kip, J. G. Van Ommen, P. J. Gellings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, 80, 2479–2488.
- [87] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *J. Elect. Spec. Rel. Phenom.* **2011**, 184, 29–37.
- [88] M. A. Atanga, F. Rezaei, A. Jawad, M. Fitch, A. A. Rownaghi, *Appl. Catal. B-Environ.* **2018**, 220, 429–445.
- [89] H. Fan, J. Feng, X. Li, Y. Guo, W. Li, K. Xie, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 135, 403–411.
- [90] P. Hu, Y. Chen, X. Yan, W.-Z. Lang, Y.-J. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 4065–4073.
- [91] S. Sokolov, V. Y. Bychkov, M. Stoyanova, U. Rodemerck, U. Bentrup, D. Linke, Y. P. Tyulenin, V. N. Korchak, E. V. Kondratenko, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1691–1700.
- [92] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, 11, 173–301.
- [93] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Catal. Rev.* **2001**, 43, 443–488.

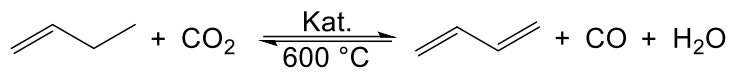
- [94] Y. Ohishi, T. Kawabata, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Nomura, K. Takehira, *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, 288, 220–231.
- [95] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *J. Catal.* **2004**, 227, 384–397.
- [96] T. Kawabata, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 253, 279–289.
- [97] H. Dong, M. Xie, J. Xu, M. Li, L. Peng, X. Guo, W. Ding, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4019–4021.
- [98] P. Michorczyk, P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, J. Ogonowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, 82, 121–130.
- [99] Y. Sun, Y. Wu, L. Tao, H. Shan, G. Wang, C. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 397, 120–126.
- [100] X. Ge, M. Li, J. Shen, *J. Solid State Chem.* **2001**, 161, 38–44.
- [101] J. Di Cosimo, V. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. Apestegui, *J. Catal.* **1998**, 178, 499–510.
- [102] T. M. Rossi, J. C. Campos, M. M. Souza, *Adsorption* **2016**, 22, 151–158.
- [103] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Catal. Today* **2002**, 75, 103–111.
- [104] I. Ardelean, C. Andronache, C. Cimpean, P. Pascuta, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2006**, 8, 1372.
- [105] T. Yamashita, P. Hayes, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 2441–2449.
- [106] F. Bonnet, F. Ropital, P. Lecour, D. Espinat, Y. Huiban, L. Gengembre, Y. Berthier, P. Marcus, *Surf. Interface Anal.* **2002**, 34, 418–422.
- [107] U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, T. Otroshchenko, D. Linke, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12222–12225.
- [108] H. Amano, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Phy. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 873–879.
- [109] J. Puriwat, W. Chaitree, K. Suriye, S. Dokjampa, P. Praserttham, J. Panpranot, *Catal. Commun.* **2010**, 12, 80–85.
- [110] B. J. Liaw, D. S. Cheng, B. L. Yang, *J. Catal.* **1989**, 118, 312–326.
- [111] J. C. Jung, H. Lee, S. Park, Y.-M. Chung, T. J. Kim, S. J. Lee, S.-H. Oh, Y. S. Kim, I. K. Song, *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, 25, 1316–1321.
- [112] D. E. Stobbe, F. R. Buren, M. S. Hoogenraad, A. J. Dillen, J. W. Geus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 1639–1647.

- [113] E. H. Lee, *Catal. Rev.* **1974**, 8, 285–305.
- [114] C. Collett, J. McGregor, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 363–378.
- [115] P. Mauron, C. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel, *Diamond Relat. Mater.* **2003**, 12, 780–785.
- [116] H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 391, 308–313.
- [117] V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 623–638.

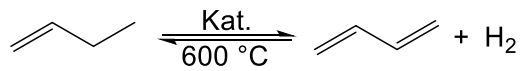
6 Anhang

6.1 Übersicht der diskutierten Reaktionen

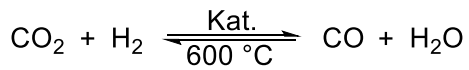
Oxidative Dehydrierung



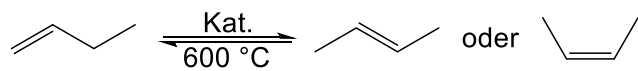
Nicht-oxidative Dehydrierung



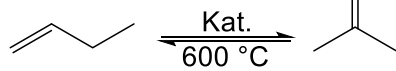
Rückreaktion der Kohlenmonoxid-Konvertierung (RWGS)



Doppelbindungs-Isomerisierung



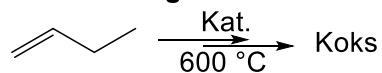
Skelett-Isomerisierung



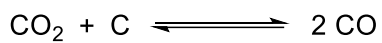
Cracking



Koksbildung



Boudouard-Reaktion



6.2 Zusätzliche Erläuterungen

6.2.1 Synthese des TiO_2

1 g P123 wurden bei RT in 20 g Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 2 g HCl (37 %), 2 g entionisiertes Wasser und 3,016 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ hinzugegeben. Der Kolben wurde mit Argon gespült und das Lösungsmittel bei 40 °C und vermindertem Druck verdampft. Das zurückbleibende Gel wurde über Nacht bei 40 °C in Luft getrocknet und anschließend als dünne Schicht auf die Oberfläche einer Petrischale aufgetragen. Darin wurde es 1 d mit Ammoniak behandelt, um das TiO_2 auszufällen. Der Feststoffes wurde 1 h in Ethanol ausgekocht, um das P123 zu entfernen. Die Suspension wurde zentrifugiert und das abgetrennte TiO_2 bei 60 °C getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in 100 mL/min Argon innerhalb von 6,5 h auf 450 °C hochgeheizt und bei dieser Temperatur für 2 h in 100 mL/min Sauerstoff kalziniert.

6.2.2 Synthese des ZrO_2

1 g P123 wurde bei RT in 10 mL trockenem Ethanol gelöst. Dazu wurden 2,33 g ZrCl_4 gegeben, wonach die Lösung 30 min gerührt wurde. Anschließend wurde die Lösung in eine Petrischale gegeben und bei 40 °C 7 d getrocknet. Das Material wurde anschließend bei 600 °C für 6 h in einem Gasstrom von 10 mL/min Sauerstoff und 90 mL/min Ar kalziniert.

6.3 Zusätzliche Abbildungen

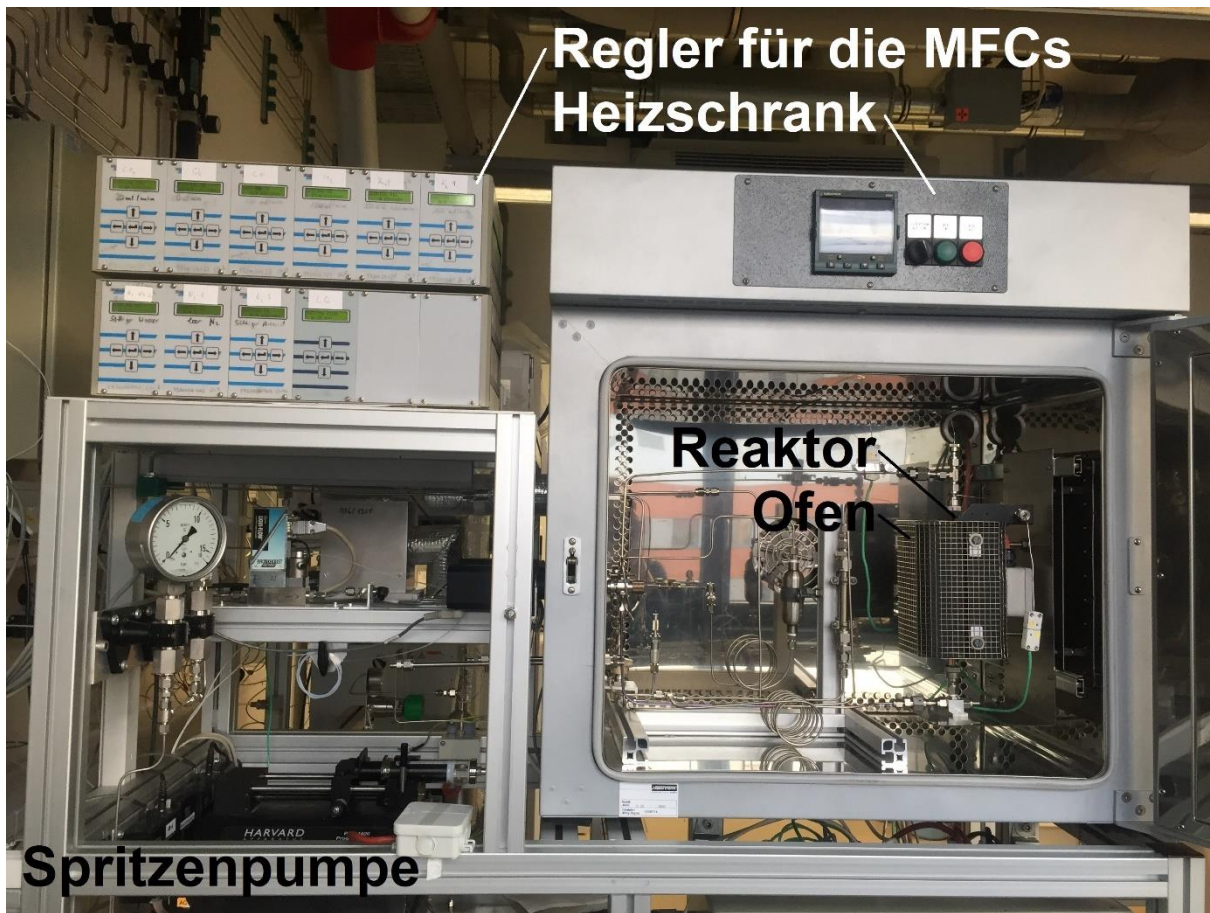


Abb. A 1. Foto eines Teils der Anlage, die für die Dehydrierungsversuche verwendet wurde



Abb. A 2. Foto der verwendeten Gaschromatographen. Die Rückseite des Heizschrankes (Abb. A 1) befindet sich jenseits des linken Bildrandes.

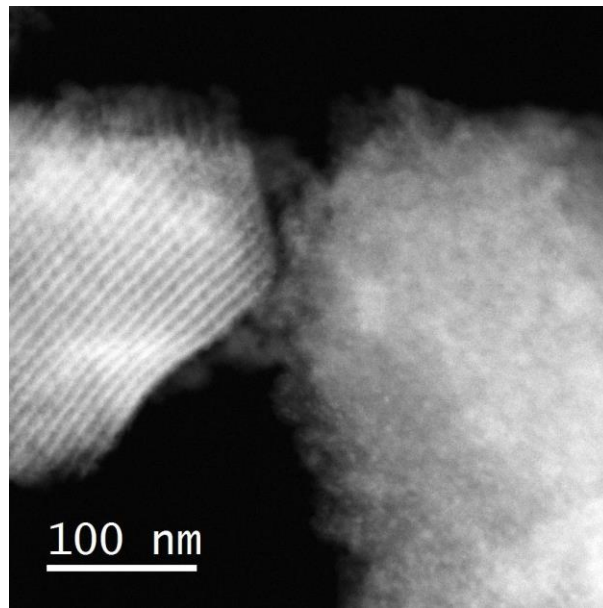


Abb. A 3. STEM-Aufnahme von gebrauchtem Aq2.4.

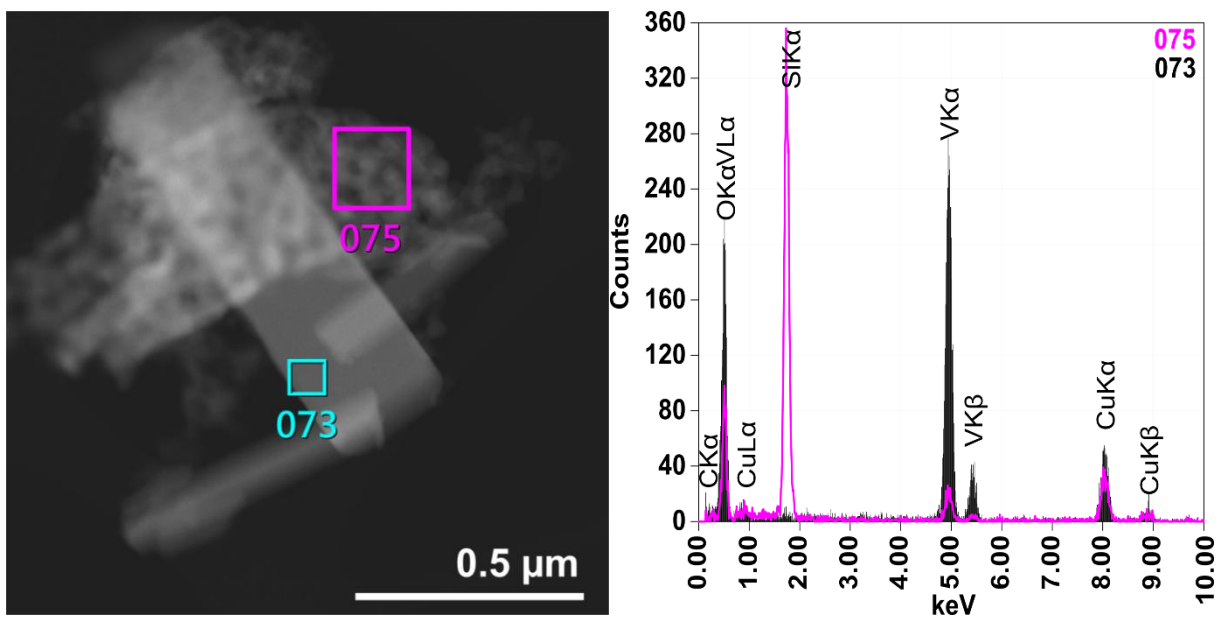


Abb. A 4. STEM-Aufnahme und EDX von frischem Aq2.4.

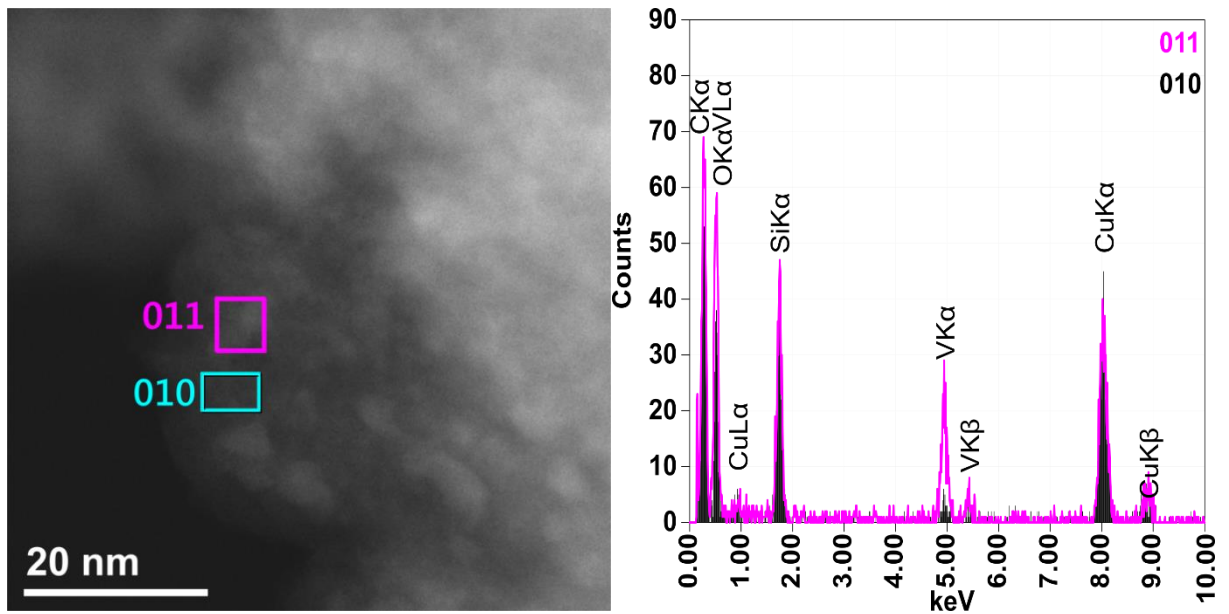


Abb. A 5. STEM-Aufnahme und EDX von gebrauchtem Aq2.4.

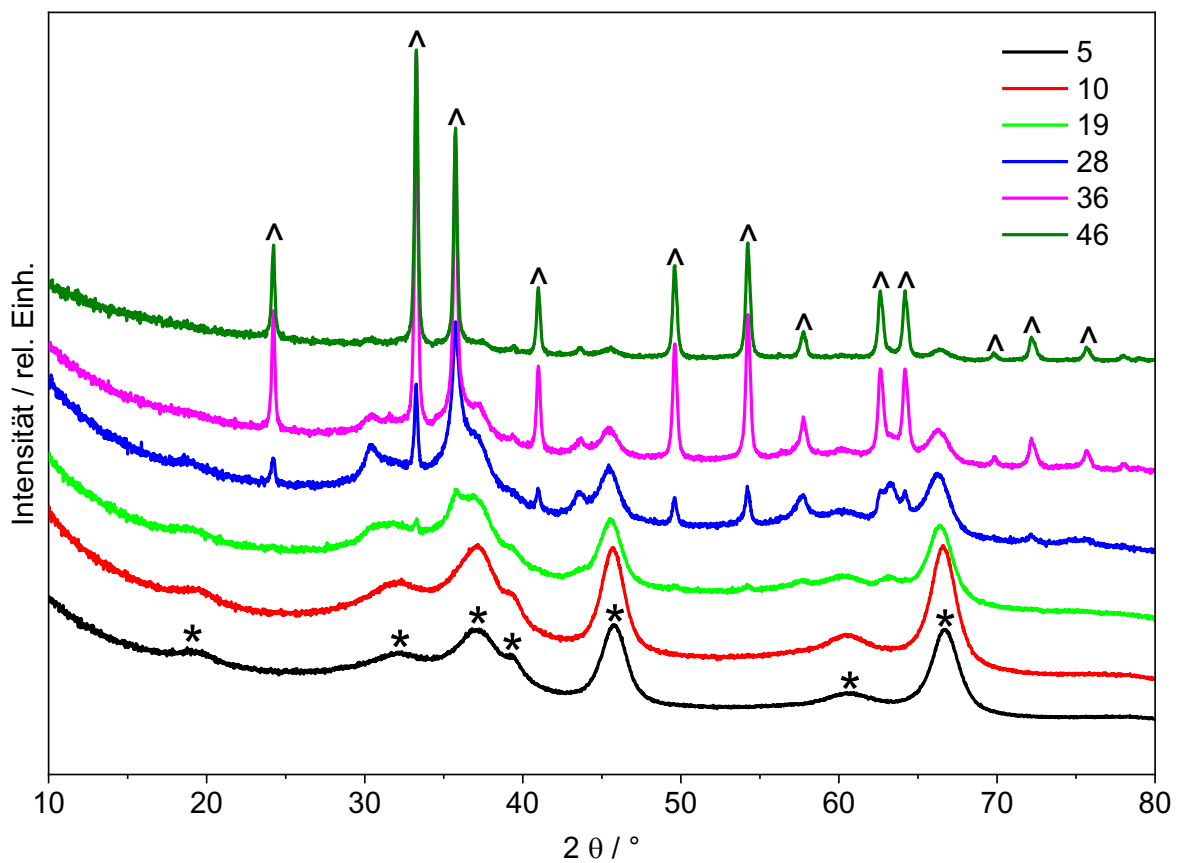


Abb. A 6. Beugungsbild oxidischer Eisen-Aluminium-Katalysatoren. Zuordnung der Reflexe: ^ Fe₂O₃, * Al₂O₃. Legende gibt den Eisengehalt der Materialien in Ma.% an.

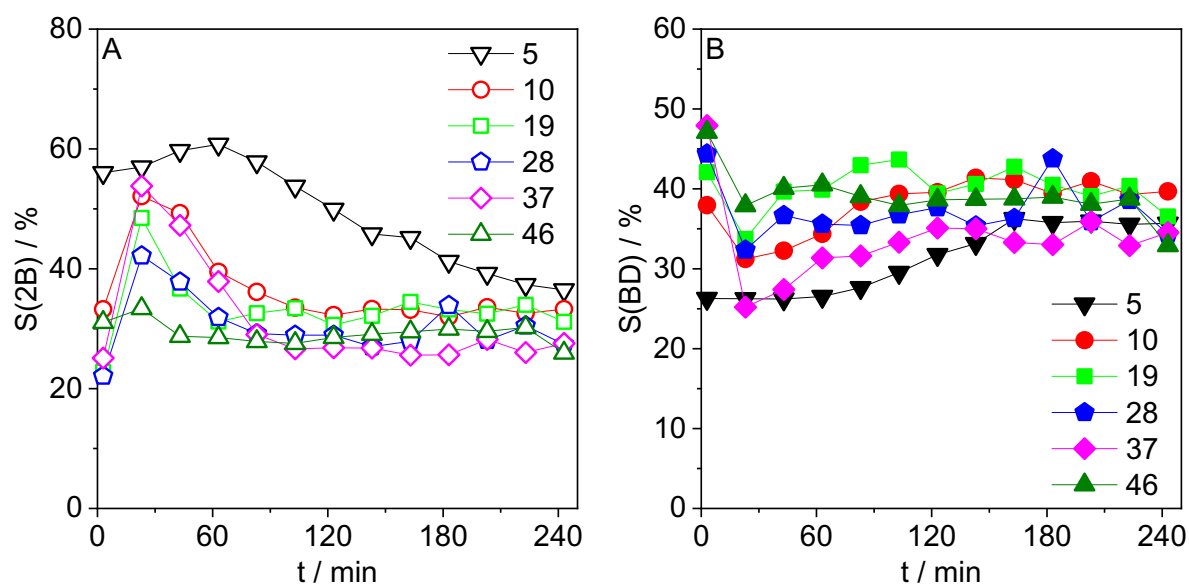


Abb. A 7. Selektivitäten von A) 2-Buten und B) Butadien an oxidischen Eisen-Aluminium-Katalysatoren. Legende gibt den Eisengehalt der Materialien in Ma.% an. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 32.

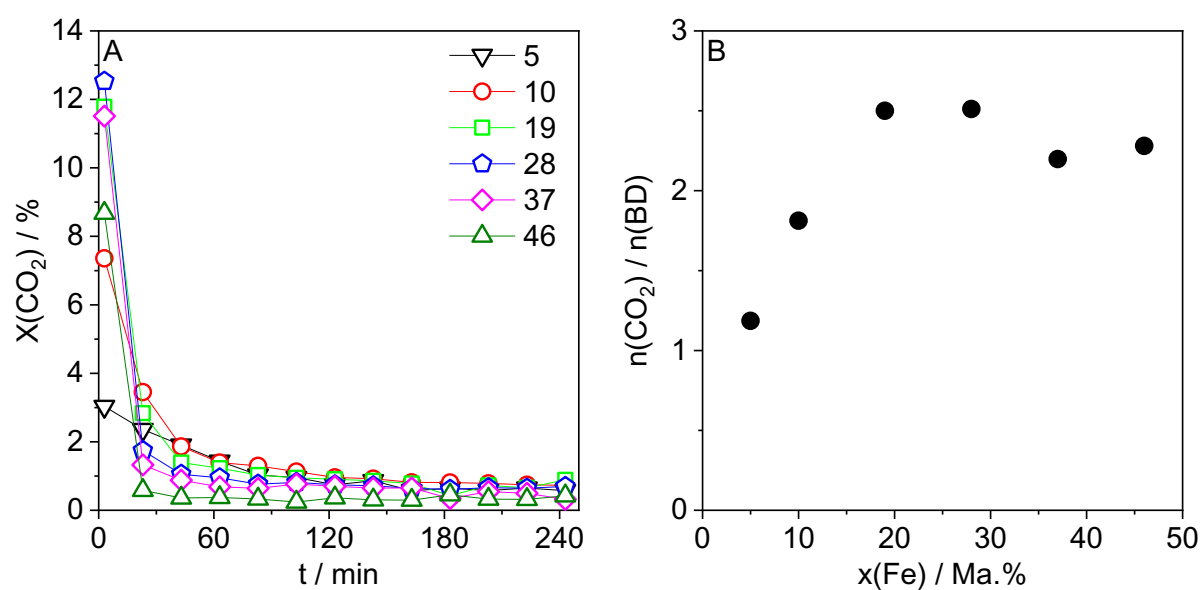


Abb. A 8. A) Kohlendioxid-Umsätze und B) Mengenverhältnis von umgesetztem Kohlendioxid zu gebildetem Butadien (Reaktionszeit 3 min) an oxidischen Eisen-Aluminium-Katalysatoren. Legende gibt den Eisengehalt der Materialien in Ma.% an. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 32.

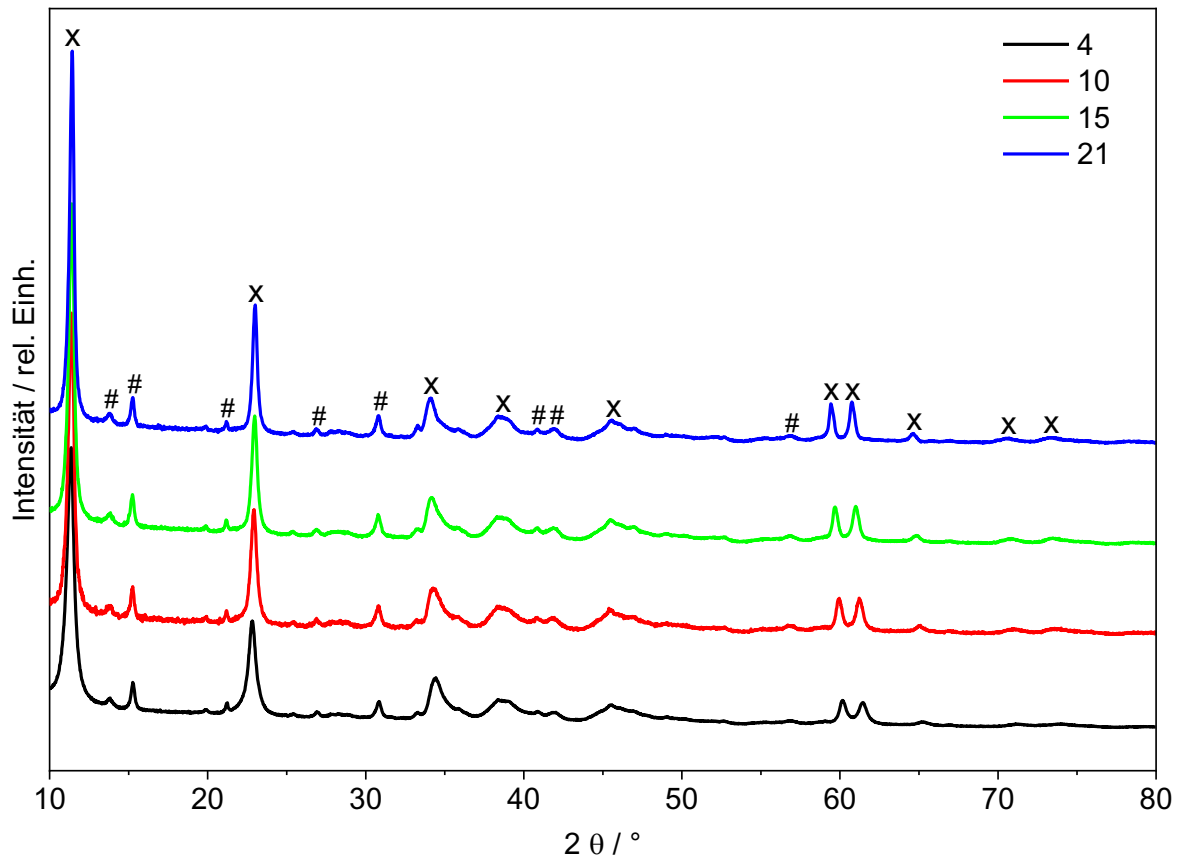


Abb. A 9. Beugungsbild der Hydrotalcit-artigen Verbindungen, die die Vorstufe der in Abb. A 10 gezeigten Katalysatoren darstellen. Zuordnung der Reflexe: x Hydrotalcit-Struktur, # Hydromagnesit. Legende gibt den Eisengehalt der Materialien nach der Kalzinierung in Ma.% an.

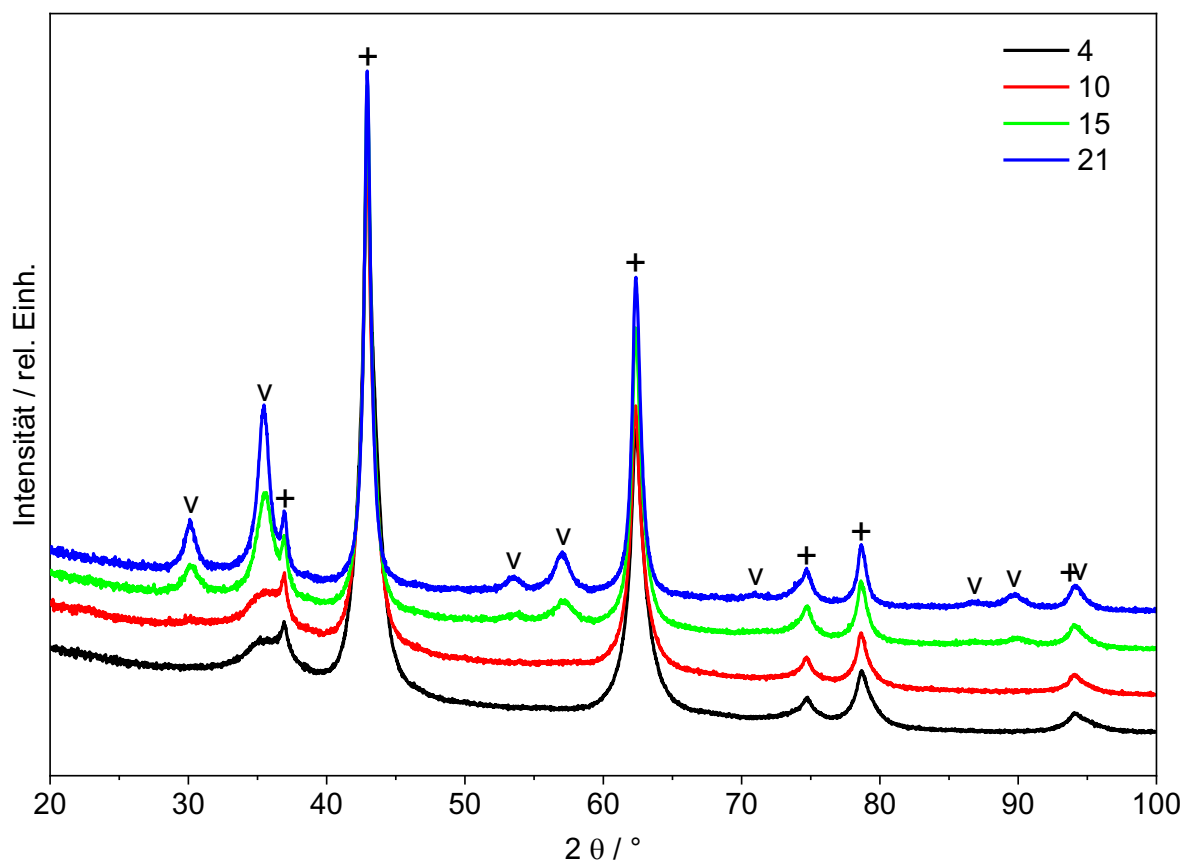


Abb. A 10. Beugungsbild oxidischer Eisen-Magnesium-Aluminium-Katalysatoren. Zuordnung der Reflexe: v eisenhaltige Spinell-Phase, + MgO. Legende gibt den Eisengehalt der Materialien in Ma.% an.

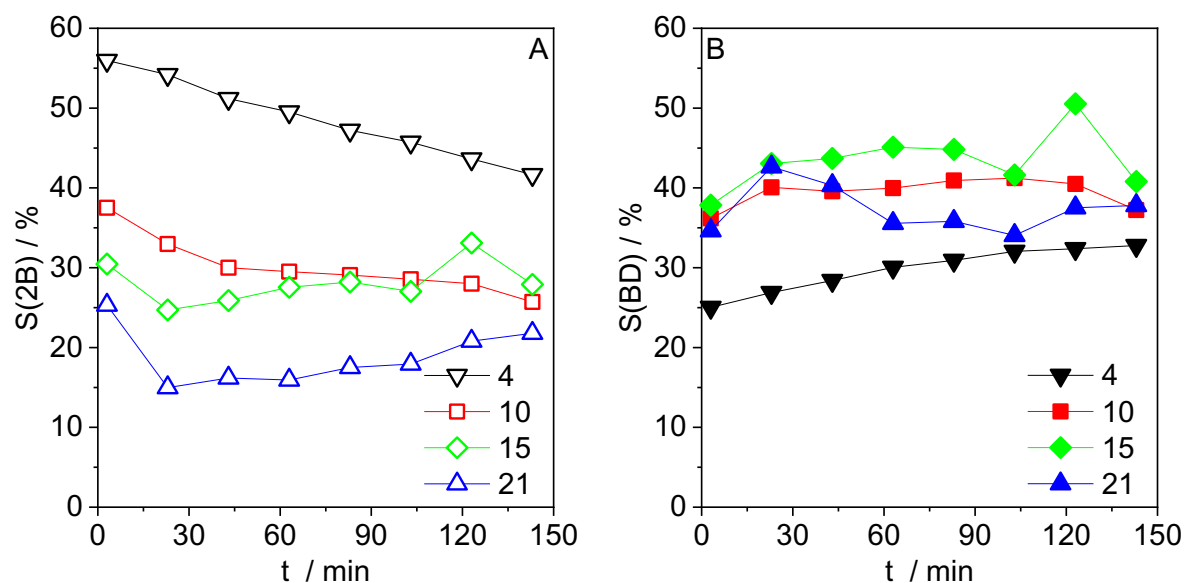


Abb. A 11. Selektivitäten von A) 2-Buten und B) Butadien an oxidischen Eisen-Magnesium-Aluminium-Katalysatoren. Legende gibt den Eisengehalt der Materialien in Ma.% an. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 33.

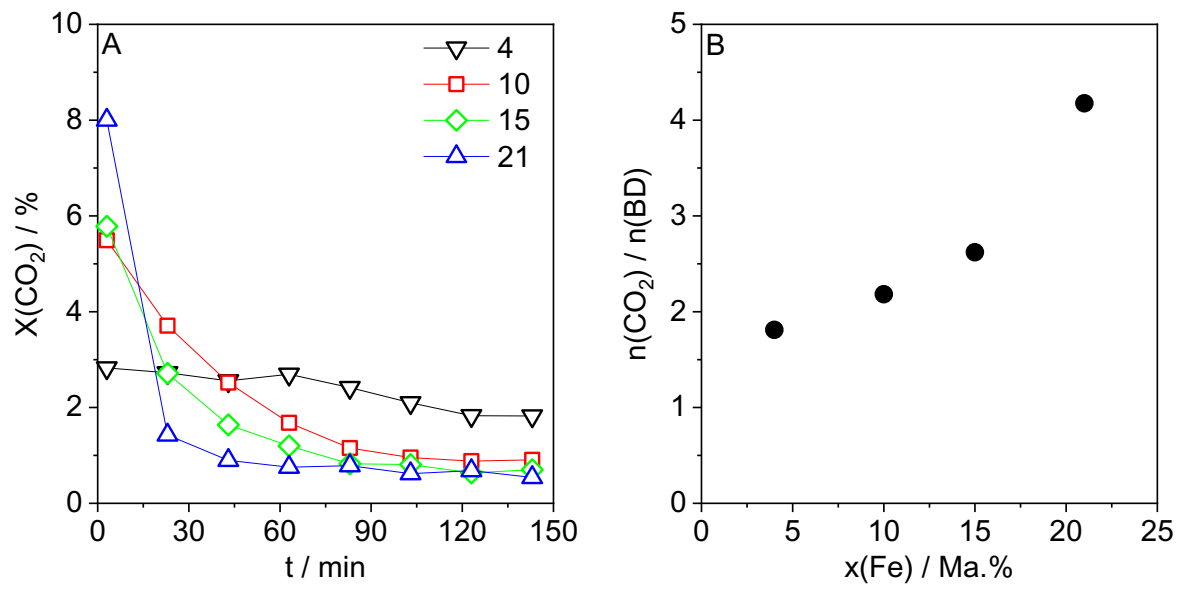
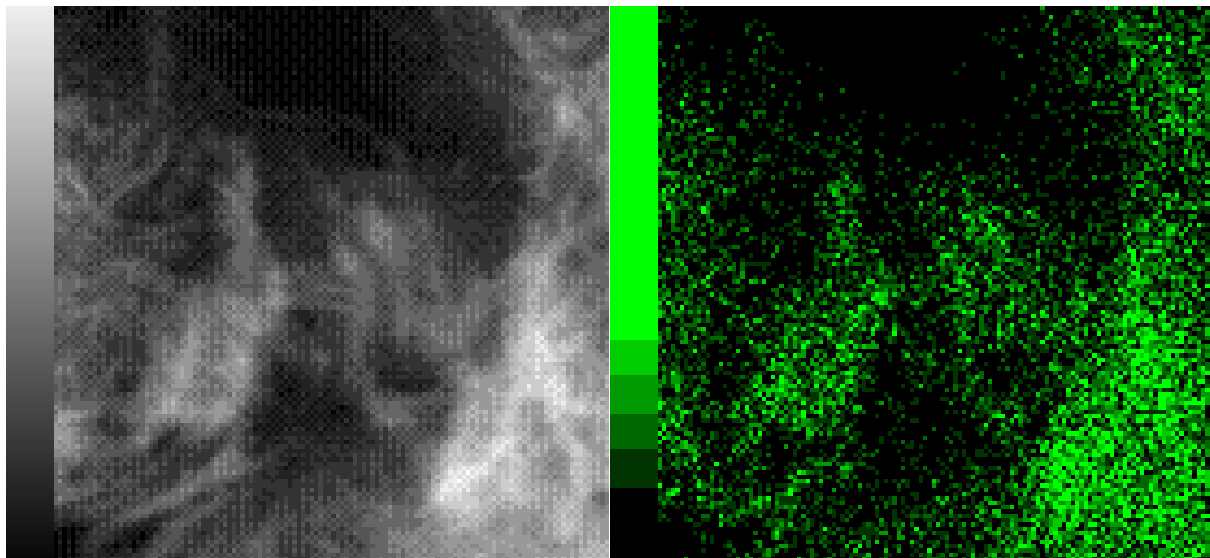
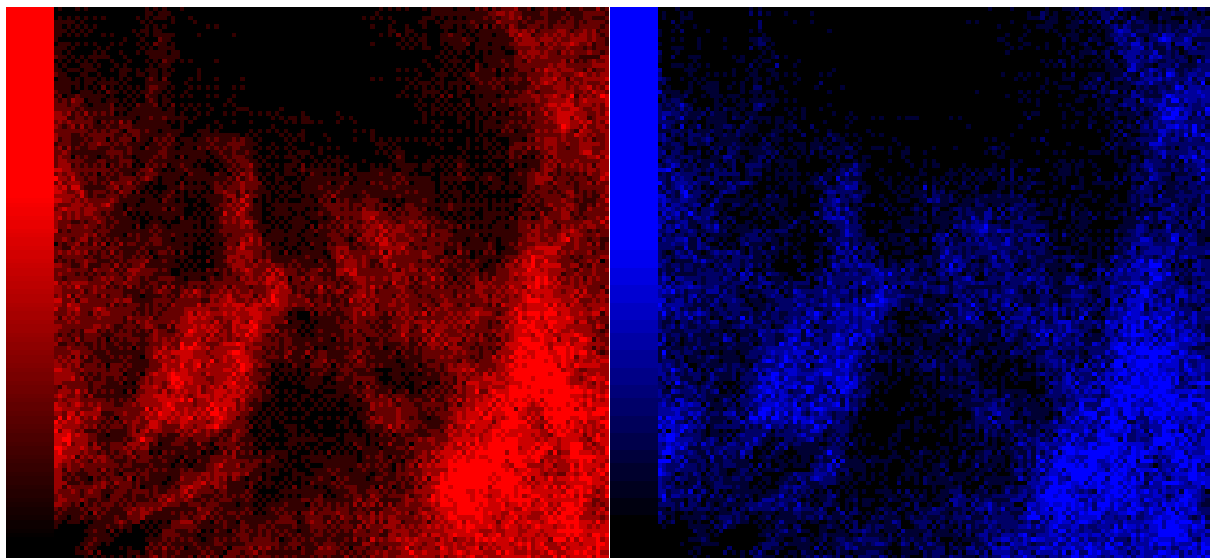


Abb. A 12. A) Kohlendioxid-Umsätze und B) Mengenverhältnis von umgesetztem Kohlendioxid zu gebildetem Butadien (Reaktionszeit 3 min) an oxidischen Eisen-Magnesium-Aluminium-Katalysatoren. Legende gibt den Eisengehalt der Materialien in Ma.% an. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 33.



100 nm SEI

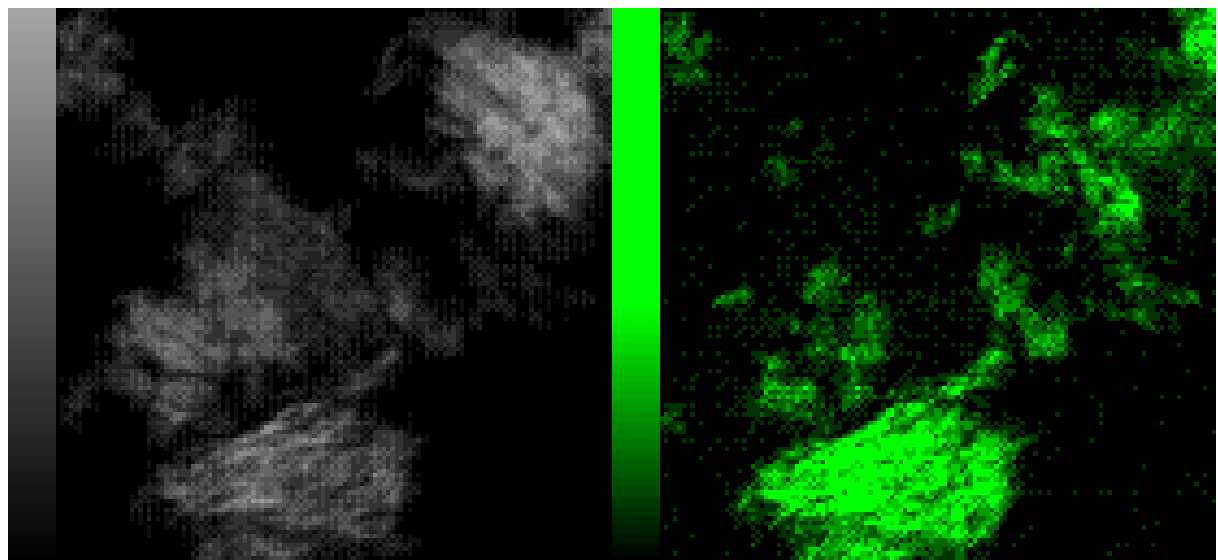
100 nm Fe K



100 nm Mg K

100 nm Al K

Abb. A 13. EDX-Mapping von Eisen, Magnesium und Aluminium in Fe-Mg-Al.

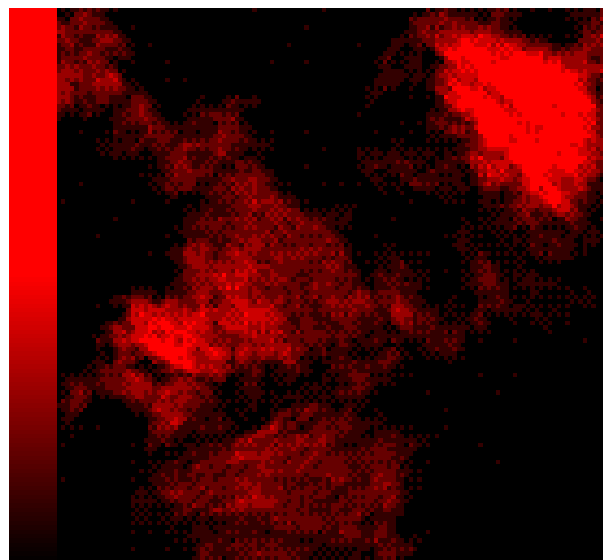


250 nm

SEI

250 nm

Fe K



250 nm

Mg K

Abb. A 14. EDX-Mapping von Eisen und Magnesium in Fe-Mg.

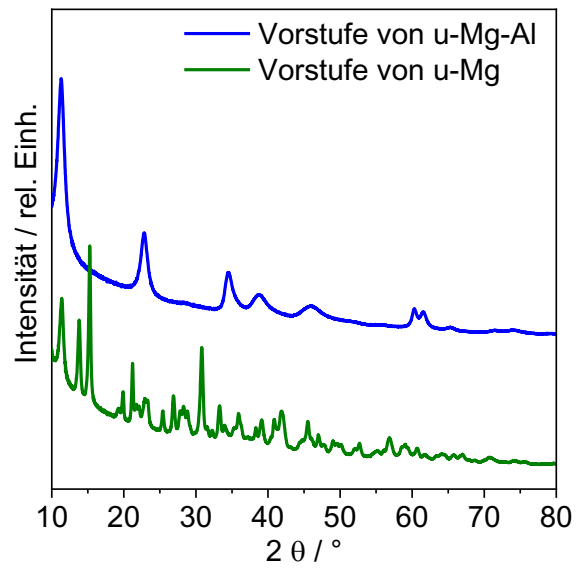


Abb. A 15. Beugungsbild der Vorstufen von u-Mg-Al und u-Mg.

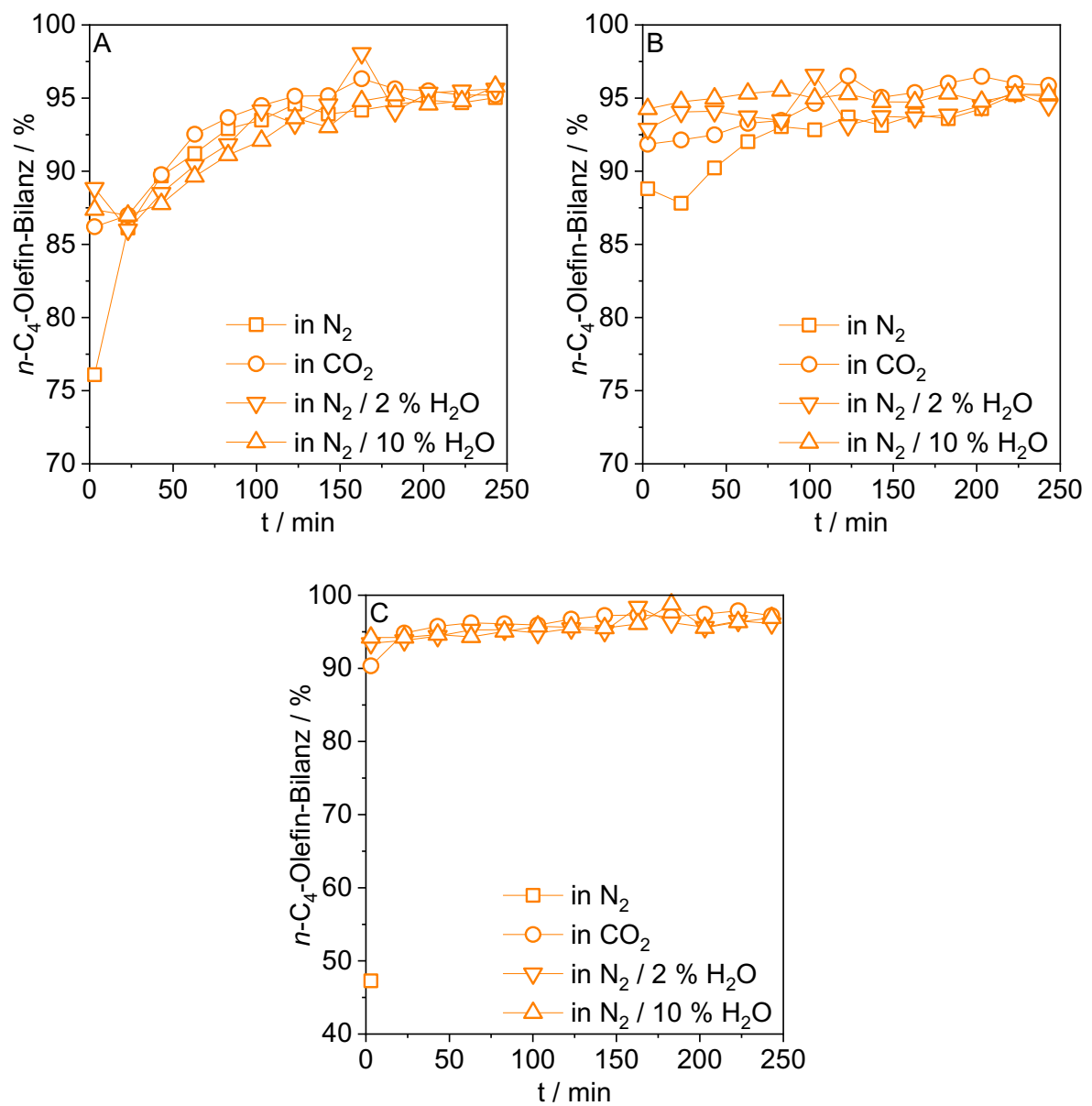


Abb. A 16. Bilanz der n -C₄-Olefine (1-Buten, 2-Butene, Butadien) an A) Fe-Al, B) Fe-Mg-Al, C) Fe-Mg.

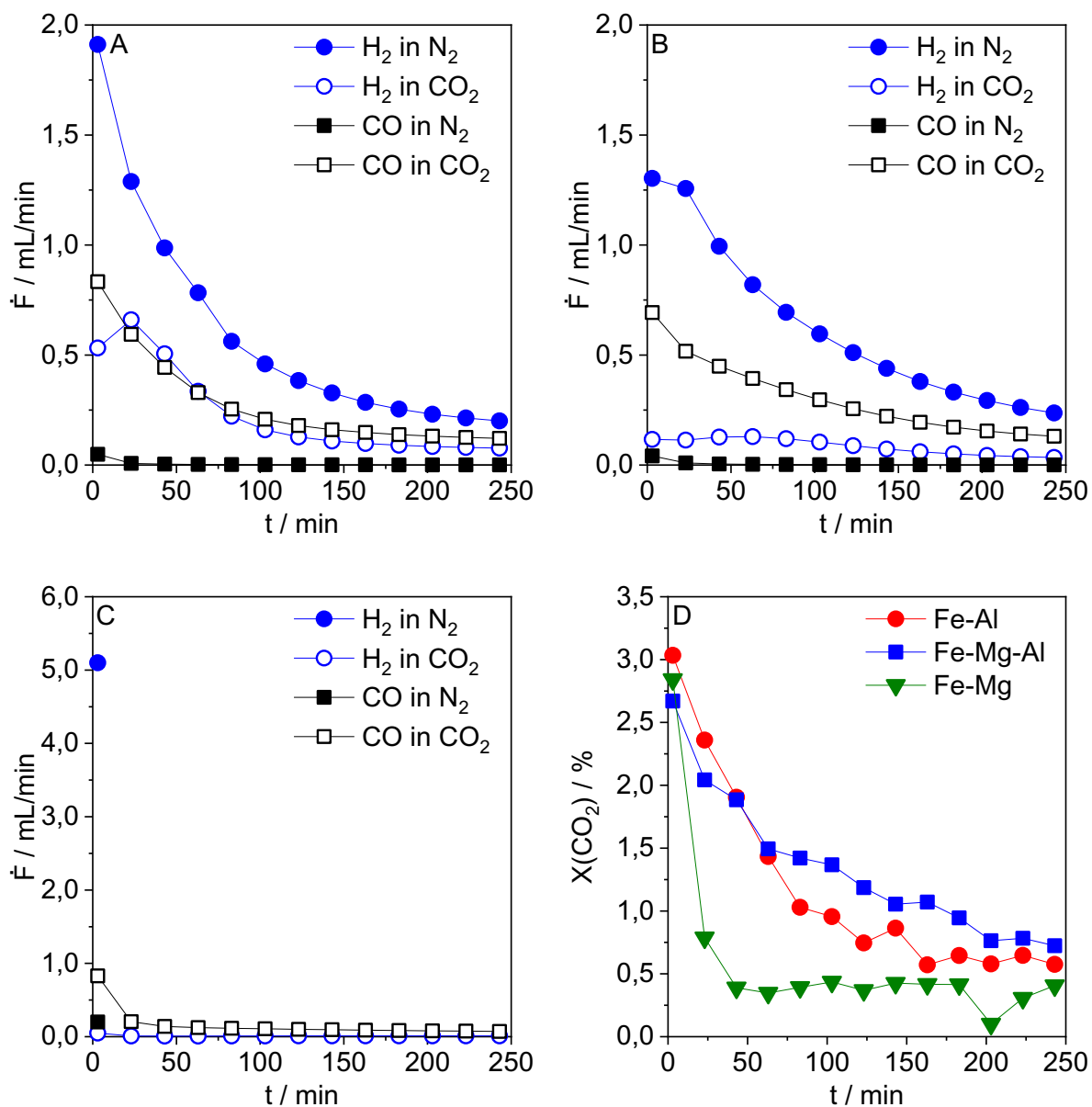


Abb. A 17. Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Produktion an A) Fe-Al, B) Fe-Mg-Al, C) Fe-Mg bei der Dehydrierung in Kohlendioxid- und wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre; D) Kohlendioxid-Umsätze. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 43.

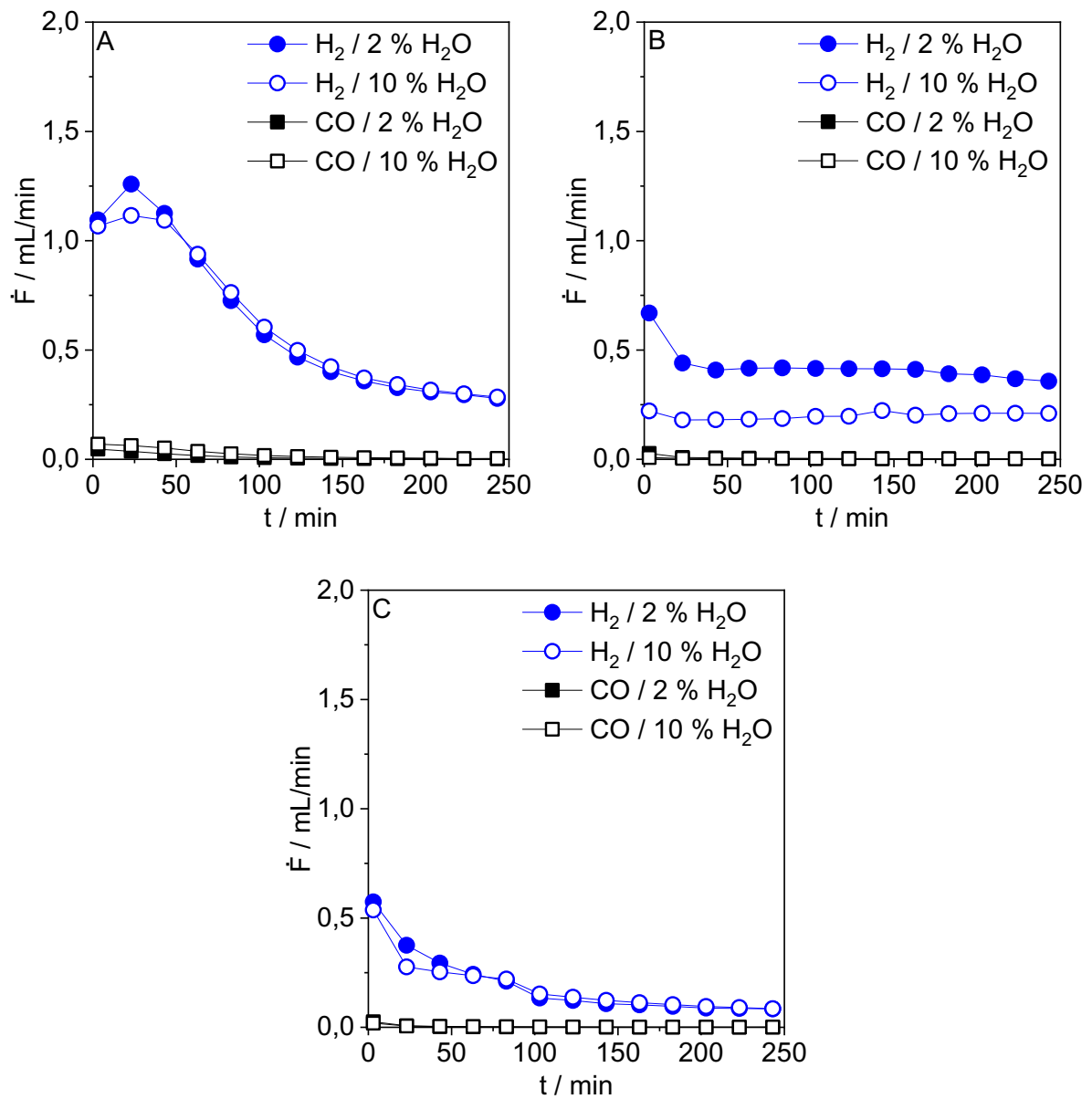


Abb. A 18. Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Produktion an A) Fe-Al, B) Fe-Mg-Al, C) Fe-Mg bei der Dehydrierung in wasserhaltiger Stickstoff-Atmosphäre. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 43.

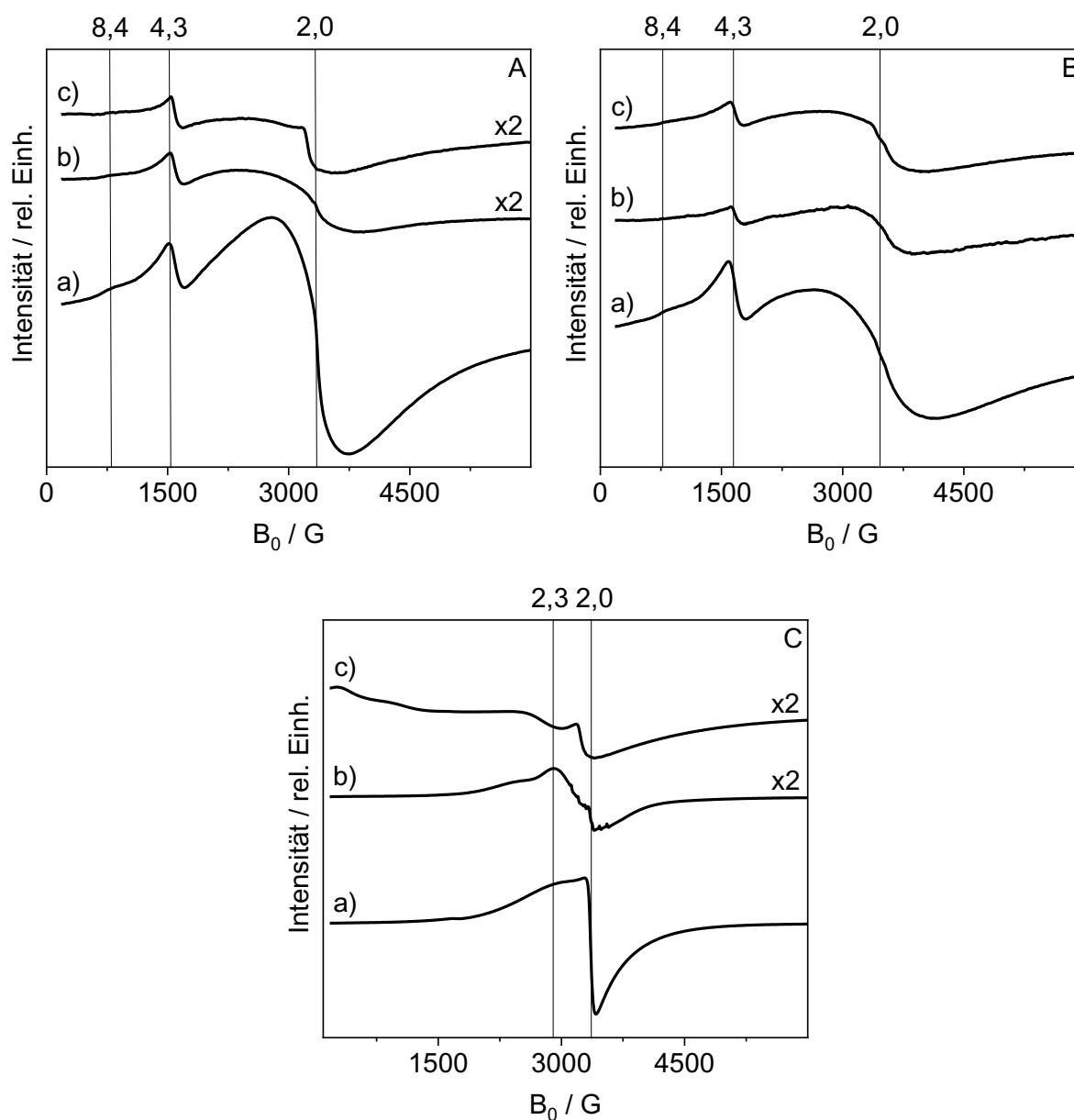


Abb. A 19. EPR-Spektren von A) Fe-Al, B) Fe-Mg-Al und C) Fe-Mg. Von allen drei Katalysatoren wurde jeweils eine a) frische, b) in Kohlendioxid getestete und c) in wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre getestete Probe untersucht.

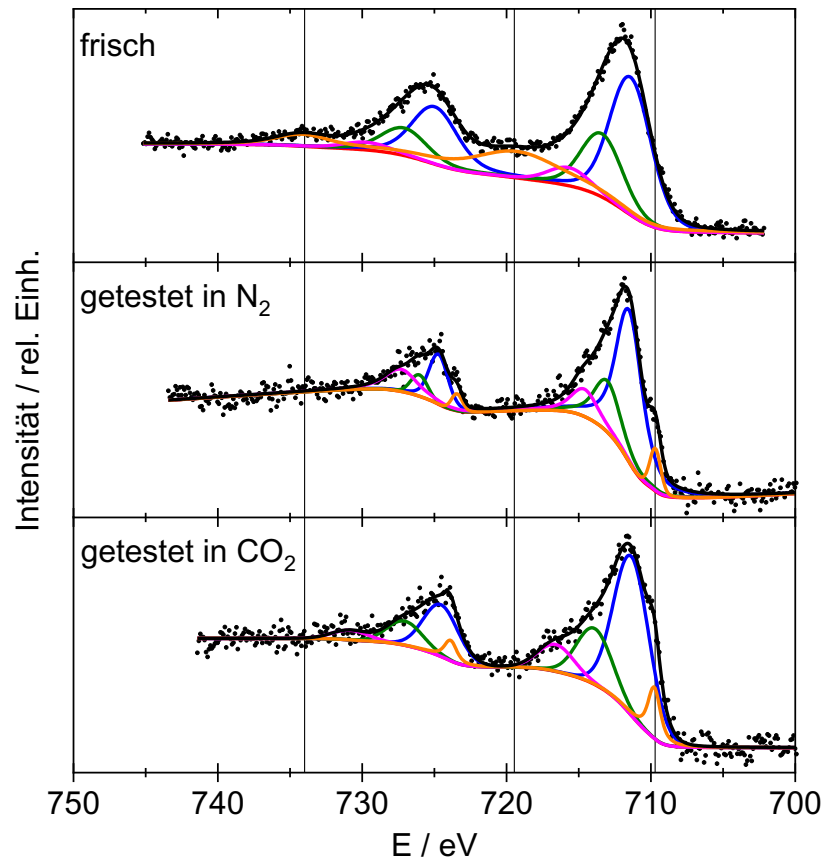


Abb. A 20. XPS der Fe 2p-Region von frischem und gebrauchtem Fe-Al.

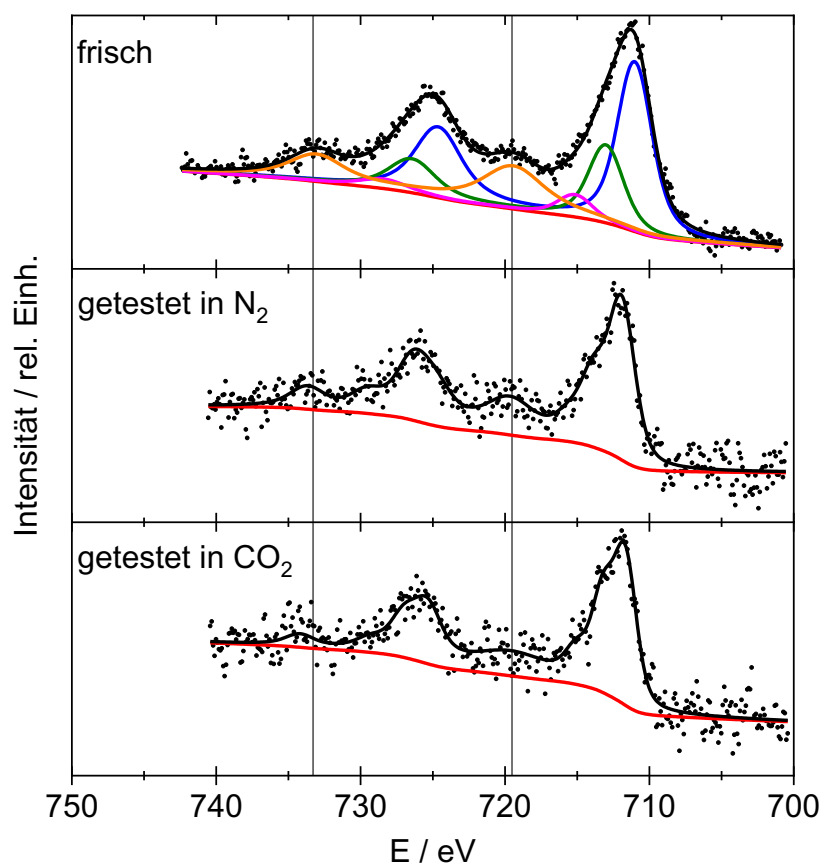


Abb. A 21. XPS der Fe 2p-Region von frischem und gebrauchtem Fe-Mg-Al.

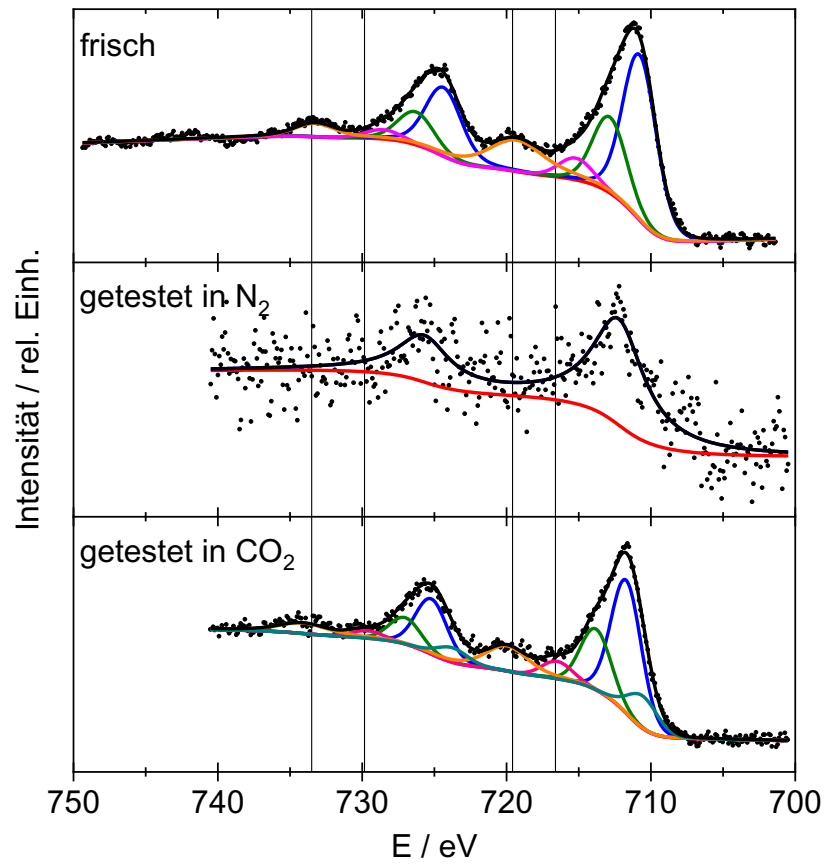


Abb. A 22. XPS der Fe 2p-Region von frischem und gebrauchtem Fe-Mg.

6.4 Zusätzliche Tabellen

Tab. A 1. Eisengehalt, spezifische Oberfläche und Porenvolumina der in den Voruntersuchungen verwendeten Katalysatoren.

Katalysatoren	Fe (Ma.%)^{a)}	A_s (m²/g)^{b)}	V_P (mL/g)^{b)}
Eisen-Aluminium	5	217	0,57
(oxidisch)	10	187	0,60
	19	155	0,51
	28	116	0,46
	37	71	0,32
	46	44	0,26
Eisen-Magnesium-	4	116	0,45
Aluminium	10	149	0,56
(oxidisch)	15	92	0,45
	21	64	0,43

Ermittelt anhand von a) ICP und b) BET-Methode.

Tab. A 2. Oberflächenzusammensetzung verschiedener Eisenkatalysatoren.

Katalysator	Fe (mol%)	Mg (mol%)	Al (mol%)	Si (mol%)
Fe-Al	1,06 ^{a)}	-	24,89	0,14
Fe-Mg-Al	1,66 ^{b)}	36,96	9,49	0,83
Fe-Mg	3,18 ^{b)}	44,47	-	1,00

Ermittelt anhand von EDX; a) ausgewählte Stelle, b) Mittelwerte der in Abb. A 13 und 14 abgebildeten Partikel.

6.5 Abkürzungsverzeichnis

1B	1-Buten
2B	2-Buten
Abb.	Abbildung
AC	Active Coal (Aktivkohle)
at%	Atmomprozent
BD	Butadien
BET	Brunauer-Emmet-Teller-Theorie
CCD	charge coupled device
CV	Cyclovoltammetrie
DH	Dehydrierung (gemeint ist hier immer die nicht-oxidative)
DSC	differenzielle Scanningkalorimetrie
DTA	differenzielle thermische Analyse
Einh.	Einheit
engl.	englisch
EPR	electron paramagnetic resonance (Elektronenspinresonanz)
FID	Flammenionisationsdetektor
fr.	frisch
GC	Gaschromatograph (Messgerät) oder Gaschromatographie (Verfahren)
gebr.	gebraucht
HAADF	high-angle annular-darkfield imaging
ICP	inductively coupled plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
Kat.	Katalysator
log.	Logarithmisch
Ma. %	Massenprozent
mVOD	mittlere Vanadiumoberflächendichte
n. b.	nicht bestimmt
ODH	oxidative Dehydrierung
OES	optical emission spectrometry (Emissionsspektrometrie)
Ox.-Zahl	Oxidationszahl
Pyr-IR	Pyridin-Adsorptions-Infrarot-Spektroskopie
red.	reduziert
rel.	relativ
RS	mittlere Anzahl der Reduktionsschritte

RT	Raumtemperatur
RWGS	reverse water gas-shift reaction (Rückreaktion der Kohlenmonoxid-Konvertierung)
SAXS	small-angle X-ray scattering (Kleinwinkelröntgenstreuung)
sBDP	spezifische Butadien-Produktion
SEM	scanning electron microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
STEM	scanning transmission electron microscopy (Rastertransmissions-elektronenmikroskopie)
Tab.	Tabelle
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	thermogravimetrische Analyse
TOF	turn-over frequency (Menge des umgesetzten Stoffes in einer bestimmten Zeiteinheit pro Menge der katalytisch aktiven Spezies)
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TPSR	temperature programmed surface reaction (temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion)
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy (Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektrum des Lichts)
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent
vorred.	Vorreduziert
WHSV	weight hourly space velocity (Massendurchsatz / Katalysatorbelastung)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)

Lebenslauf

Dr. Karl Friedrich Iffländer

geb. am 03.11.1993 in Rostock

Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e. V.

November 2017 – Oktober 2021

Master-Studium der Chemie an der Universität Rostock

Oktober 2015 – September 2017

Praktikum am Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Frankreich)

September 2016 – März 2017

Bachelor-Studium der Chemie an der Universität Rostock

Oktober 2012 – September 2015

Abitur am Gymnasium Sanitz

Juni 2012